

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-272706

(43) 公開日 平成9年(1997)10月21日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 2/44	MCQ		C 0 8 F 2/44	MCQ
292/00	MPZ	7537-4 J	292/00	MPZ
C 0 9 C 1/56	P B J		C 0 9 C 1/56	P B J

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 33 頁)

(21) 出願番号 特願平8-292115

(22) 出願日 平成8年(1996)11月1日

(31) 優先権主張番号 特願平7-285252

(32) 優先日 平7(1995)11月1日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平8-24505

(32) 優先日 平8(1996)2月9日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 池田 勇人

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72) 発明者 安道 信行

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(72) 発明者 阿南 和浩

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内

(74) 代理人 弁理士 八田 幹雄 (外1名)

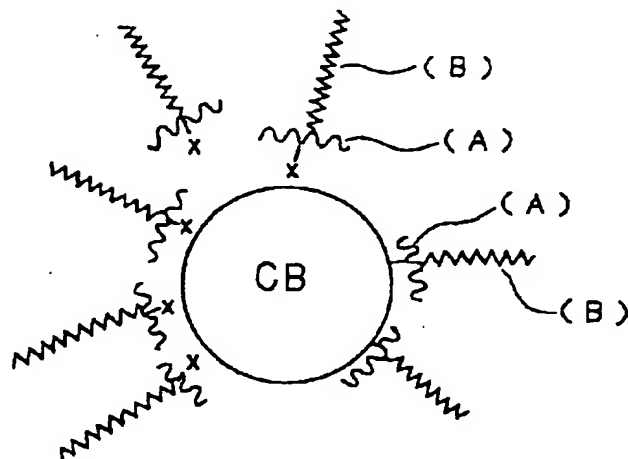
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反応性カーボンブラックグラフトポリマー、その製造方法および用途

(57) 【要約】

【課題】 高いカーボンブラック含有率を有する一方で各種目的媒体への分散性、電気絶縁性に優れ、かつ光ないし熱感応性を有する新規なカーボンブラックグラフトポリマーを提供する。

【解決手段】 セグメント (A) 及び前記セグメント (A) と異なる鎖構造のセグメント (B) とからなり、前記セグメント (A) がカーボンブラック表面の官能基と反応性を有する基 (I) を有するブロックないしグラフト型の重合体を、カーボンブラックに、前記反応性基 (I) とカーボンブラック表面の官能基との反応により、反応させて得られるカーボンブラックグラフトポリマーであって、カーボンブラックグラフトポリマーとしての最終形態において、前記セグメント (A) および/または (B) が、該カーボンブラックグラフトポリマーを配合する目的媒体のマトリックスと反応性を有する基 (II) を有することを特徴とする反応性カーボンブラックグラフトポリマー。



(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 セグメント(A)及び前記セグメント(A)と異なる鎖構造のセグメント(B)とからなり、前記セグメント(A)がカーボンブラック表面の官能基と反応性を有する基(I)を有するブロックないしグラフト型の重合体を、カーボンブラックに、前記反応性基(I)とカーボンブラック表面の官能基との反応により、反応させて得られるカーボンブラックグラフトポリマーであって、カーボンブラックグラフトポリマーとしての最終形態において、前記セグメント(A)および/または(B)が、該カーボンブラックグラフトポリマーを配合する目的媒体のマトリックスと反応性を有する基(II)を有することを特徴とする反応性カーボンブラックグラフトポリマー。

【請求項2】 セグメント(A)の有する前記基(I)が、エポキシ基、チオエポキシ基、アジリジン基、N-ヒドロキシアクリルアミド基、オキサゾリン基およびイソシアネート基よりなる群から選ばれる少なくとも1種または2種以上のものである請求項1に記載の反応性カーボンブラックグラフトポリマー。

【請求項3】 前記基(II)が、不飽和二重結合基、水酸基、カルボキシル基およびアルコキシシリル基よりなる群から選ばれる少なくとも1種または2種以上のものであることを特徴とする請求項1または2に記載の反応性カーボンブラックグラフトポリマー。

【請求項4】 前記セグメント(B)が、ポリシロキサン系構造、ポリ(メタ)アクリル系構造、ポリエーテル構造、ポリ(メタ)アクリロニトリル構造、ポリエステル構造、ポリアルキレン構造、ポリアミド構造、ポリイミド構造、ポリウレタン構造及びフッ素系樹脂構造よりなる群から選ばれる少なくとも1種または2種以上のものを有するものである請求項1～3のいずれかに記載の反応性カーボンブラックグラフトポリマー。

【請求項5】 前記セグメント(A)が、芳香環を有するビニル系単量体を50モル%以上含みかつ反応性基を有するビニル系単量体を含むビニル系単量体組成物の重合により得られたものである請求項1～4のいずれかに記載の反応性カーボンブラックグラフトポリマー。

【請求項6】 目的媒体若しくはこれに近い性状を有する媒体からなる分散媒液の存在下で、カーボンブラック表面の官能基と反応性を有する基(I)を有するセグメント(A)と、前記セグメント(A)よりも前記分散媒液に対し高い親和性を示すセグメント(B)とを有し、かつ前記セグメント(A)および/またはセグメント(B)に目的媒体のマトリックスと反応性を有する基(II)を含んでなるブロックないしグラフト型の重合体を、カーボンブラックにグラフト化させることを特徴とする反応性カーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【請求項7】 ①目的媒体若しくはこれに近い性状を有

2

する媒体からなる分散媒液の存在下で、カーボンブラック表面の官能基と反応性を有する基(I)を有するセグメント(A)と、前記セグメント(A)よりも前記分散媒液に対し高い親和性を示すセグメント(B)とを有するブロックないしグラフト型の前駆体重合体を、予めカーボンブラックにグラフト化させ、次いで、②前記ブロックないしグラフト型の前駆体重合体に、目的媒体のマトリックスと反応性を有する基(II)を導入することを特徴とする反応性カーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【請求項8】 ①目的媒体若しくはこれに近い性状を有する媒体からなる分散媒液の存在下で、カーボンブラック表面の官能基と反応性を有する基(I)を有するセグメント(A)と、前記セグメント(A)よりも前記分散媒液に対し高い親和性を示すセグメント(B)とを有し、かつカーボンブラック表面の官能基とは実質的に反応性を有しない官能基(III)を有する前駆体重合体を、予めカーボンブラックにグラフト化させ、次いで、②前記ブロックないしグラフト型の前駆体重合体の有する官能基(III)と反応し得る反応性基(IV)と目的媒体のマトリックスと反応性を有する基(II)をもつ化合物(d)を、前記①で得られた前駆体重合体をグラフト化させたカーボンブラックに反応させて、前駆体重合体に前記基(II)を導入することを特徴とする請求項7に記載の反応性カーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【請求項9】 カーボンブラック表面の官能基と反応性を有する基(I)を有するセグメント(A)と、前記セグメント(A)よりもカーボンブラックに対する親和性の低いセグメント(B)とを有し、かつ前記セグメント(A)および/またはセグメント(B)に目的媒体のマトリックスと反応性を有する基(II)を含んでなるブロックないしグラフト型の重合体を、カーボンブラックにグラフト化させることを特徴とする反応性カーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【請求項10】 ①カーボンブラック表面の官能基と反応し得る反応性基を有するセグメント(A)と、前記セグメント(A)よりもカーボンブラックに対する親和性の低いセグメント(B)とを有するブロックないしグラフト型の前駆体重合体を、カーボンブラックにグラフト化させ、次いで、②前記ブロックないしグラフト型の前駆体重合体に、目的媒体のマトリックスと反応性を有する基(II)を導入することを特徴とする反応性カーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【請求項11】 請求項1～5のいずれかに記載の反応性カーボンブラックグラフトポリマーを熱硬化性樹脂組成物に配合してなることを特徴とする黒色熱硬化性樹脂組成物。

【請求項12】 請求項1～5のいずれかに記載の反応性カーボンブラックグラフトポリマーを光硬化性樹脂組

(3)

3

成物に配合してなることを特徴とする黒色光硬化性樹脂組成物。

【請求項13】 前記光硬化性樹脂組成物中にアルカリ可溶型樹脂を配合してなることを特徴とする請求項12に記載の黒色光硬化性樹脂組成物

【請求項14】 請求項12または13に記載の黒色光硬化性樹脂組成物により形成されたことを特徴とするカラーフィルター用ブラックマトリックス。

【請求項15】 請求項1～5のいずれかに記載の反応性カーボンブラックグラフトポリマーを含有してなる抵抗調整剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、反応性カーボンブラックグラフトポリマーの製造方法、これにより得られる反応性カーボンブラックグラフトポリマーおよびその用途、並びにカーボンブラック含有樹脂組成物の製造方法に関する。さらに詳しくは、カーボンブラックにブロックないしグラフト型の重合体をグラフト化させること及びバインダー等の目的媒体のマトリックスと反応し得ることを特徴とする新規なカーボンブラックグラフトポリマーの製造技術に関する。本発明のカーボンブラックグラフトポリマーは、樹脂組成物、被覆組成物、インキ、感熱転写インク、感熱転写用インクリボンコート剤、磁気記録媒体用バックコート剤、静電荷現像用トナー、塗料、高抵抗かつ遮光性を必要とする材料、液晶用カラーフィルターのブラックマトリックス、人工大理石、プラスチックないしゴム成形材料等の着色剤、ポリオレフィンやポリエステル等のプラスチックないしゴムの改質剤ないし充填剤や抵抗調整剤、面状発熱体、潤滑剤、トラクションドライブ流体、電気粘性流体や非線形光学材料などへ用いることができ、特に種々の熱硬化性・光硬化性組成物には有用に用い得る。

【0002】

【従来の技術】カーボンブラックは、着色性、導電性、耐候性、耐薬品性等に優れるため、例えばプラスチックやエラストマーの補強剤や充填剤等種々の目的で幅広く使用されている。しかしながら、カーボンブラックは、その形状が粉状または粒状のため、単独で使用されていることが少なく、通常、ゴムや樹脂等の固状の基材または水や溶剤等の液体に均一に分散されてその特性を発揮する。しかし、カーボンブラックは、粒子間の凝集力に比べて他の物質、例えば有機高分子、水および有機溶剤等との親和性が弱いために、通常の混合または分散条件では、均一に混合または分散することが極めて困難であった。この問題を解決するために、カーボンブラック表面を各種の界面活性剤や樹脂で被覆して、固状または液状の基材との親和性を高めることにより、カーボンブラックの分散性を改良する検討が数多くなされている。

【0003】重合性単量体をカーボンブラック共存下に

4

重合させることにより得られるカーボンブラックグラフトポリマーは、重合性単量体の種類を適宜に選択することにより、親水性および／または親油性を適宜変えることができるため注目されている（例えば、特公昭42-22047号、特公昭44-3826号、特公昭45-17248号、特公昭46-26970号）。しかしながら、これらの方法で得られるカーボンブラックグラフトポリマーの収率は数%～10数%と低く、大半はビニル系ホモポリマーの形で存在し、カーボンブラックの表面処理効率は極めて低いものであった。このため、他の物質との親和性は期待した程には改良されず、混合または分散条件によって分散状態が異なる場合が多々あった。

【0004】この問題点を解決するために、エポキシ基やアジリジン基などの反応性基を分子内に有する重合体をカーボンブラックと反応させて得られるカーボンブラックグラフトポリマーが提案されており（特公平2-24868号、特公平6-27269号）、このカーボンブラックグラフトポリマーは各種の物質への分散性が改良されたものであった。

【0005】しかしながら、このカーボンブラックグラフトポリマーは、該重合体がカーボンブラックとの反応性を有する官能基を有するもののその重合鎖が、親油性あるいは親水性のいずれかの特性しか有しないものであったため、カーボンブラックに対するグラフト効率という面と、当該グラフト化された重合鎖によって付与しようとする各種目的媒体への分散性向上という面の多くの場合において相反する要求の双方を十分に満足することが困難であった。

【0006】それゆえ、①該カーボンブラックグラフトポリマー中のカーボン含有量を大きくできない、②極性の高い媒体、例えばアルコール、セロソルブ系溶剤等、あるいは極性の低い媒体、例えば炭化水素系溶剤やシリコン系溶剤等には十分な分散性を付与できない、③有機溶剤中でのグラフト化が難しいなどといった問題点を有していた。そのため、このカーボンブラックグラフトポリマーは、①液晶カラーフィルター用のブラックマトリックスなどのカーボンブラック含有量が大きいことが望まれる用途には用いることができない、②電気粘性流体、半導体デバイス用封止剤などの電気絶縁性が大きいことが望まれる用途には用いることができないといった、用途的な制約を受けるものであった。

【0007】さらには、従来のカーボンブラック分散体、例えば、カーボンブラックマスターバッチでは、バインダーとは単なる相溶性のみで分散しているがために最終製品が熱的に不安定であることや高充填では強度不足の問題があった。

【0008】カラー液晶表示装置等に用いられるカラーフィルターは、少なくとも2種異常の色層に着色された微細な領域を画素として有するものであるが、この画素

50

(4)

5

間における光を遮断し、表示された画像のコントラストを向上させるために、従来、ブラックマトリックスが形成されている。

【0009】このようなブラックマトリックスは、通常ガラス基板上に微細なパターンからなるCr、Ni、Al等の金属薄膜で構成されており、蒸着法、スパッタ法、真空成膜法などにより基板上に堆積した金属薄膜をフォトリソグラフィ技術を用いてパターンニングすることにより形成されている。

【0010】しかしながら、このようにして製造されたブラックマトリックスはその工程の煩雑さから製造コストが高いためこれを用いるカラーフィルター自体のコストも高くなってしまいう問題が生じている。

【0011】さらに透過型ディスプレイにこのCr等の金属薄膜を用いたブラックマトリックスを有するカラーフィルターを搭載した場合、金属表面の反射率が高いため強い外光がフィルターに当たった際に、反射光が強く表示品質を著しく低下させるという問題も生じている。

【0012】一方、上記のような金属薄膜を用いたブラックマトリックスの問題点を解決するために、着色剤を含有する樹脂組成物によりブラックマトリックスを形成する方法が種々提唱されている。

【0013】例えば、特開平2-239204号公報には、ポリイミド系樹脂にカーボンブラック等の遮光材を分散しこれを用いてブラックマトリックスを形成する方法が提案されている。この方法によれば、外光反射が少なく、かつ基材のポリイミド系樹脂の耐熱性が高いため信頼性の高いものが得られるが、この方法は遮光材を含むポリイミド系樹脂組成物を基材に塗布、乾燥したのちに、さらにフォトレジストを塗布し、パターンニング、エッチング、レジスト剥離という工程を経るものであり工程の簡略化、コスト低減の面で不十分であった。

【0014】またカーボンブラック等の黒色顔料を光硬化性樹脂組成物中に配合し、この光硬化性樹脂組成物を基材に塗布、乾燥したのちに、所定パターンのマスクを密着させ、露光、現像して所定パターンのブラックマトリックスを形成しようとする試みもなされている。

【0015】しかしながら、ブラックマトリックスとして十分な遮光性を得るために、カーボンブラックの配合量を増加すると、光硬化性樹脂の硬化に必要な例えば400nm前後の紫外域の光の透過率が非常に低下するため、光硬化を行なうことが極めて困難となるものであり、さらにカーボンブラックが紫外線により光重合開始剤から発生したラジカルを捕捉してしまうため、光重合を阻害し、経済的な露光量での十分が画素形成が困難であった。またカーボンブラックの添加量が増えると、得られる皮膜が導電性となってしまい、液晶ディスプレイ等のブラックマトリックスとしてはもはや使用できないものになってしまう。加えて、カーボンブラックは粒子間の凝集力に比べて他の物質、例えば有機高分子、水お

6

よび有機溶剤等との親和性が弱いために、上記のような光硬化樹脂組成物中においても均一に混合または分散することが極めて困難であり、安定かつ均一な黒色層を得ることも困難であった。

【0016】特開平4-63870号公報においては、光硬化性樹脂組成物に添加する着色剤として、カーボンブラックと共に、組合せにより黒色を呈する異なる色の一組の有機顔料を使用し、所定の遮光性を得る上でのカーボンブラック添加量の増加を抑制し、これにより光硬化に必要なとされる紫外域の光の透過率の低下を抑え、かつ皮膜の絶縁性を維持しようとすることが提案されている。

【0017】しかしながら、このように有機顔料を併用すると、カーボンブラックのみを用いた場合と比較して可視領域における光透過性も高くなってしまい、低膜厚にて十分な遮光性を有するブラックマトリックスを形成することが困難であり、かつ前記したようなカーボンブラックの分散性の問題、カーボンブラックによるラジカル捕捉による光硬化阻害の問題については何ら解決されないものであった。

【0018】ところで、カーボンブラックの分散性を改良することに関し、カーボンブラック表面を各種の界面活性剤や樹脂で被覆して、固状または液状の基材との親和性を高める検討は、このような光硬化性樹脂組成物への適用に限られず、従来より数多くなされている。

【0019】例えば、(1) 重合性単量体をカーボンブラック共存下に重合させることにより得られるカーボンブラックグラフトポリマーは、重合性単量体の種類を適当に選択することにより、親水性および/または親油性を適宜変えることができるため注目されている(例えば、特公昭42-22047号、特公昭44-3826号、特公昭45-17248号、特公昭46-26970号)。

【0020】また、(2) エポキシ基やアジリジン基などの反応性基を分子内に有する重合体をカーボンブラックと反応させて得られるカーボンブラックグラフトポリマーも提案されている(特公平2-24868号、特公平6-27269号)。

【0021】しかしながら、上記(1)の方法で得られるカーボンブラックグラフトポリマーの収率は数%~10数%と低く、大半はビニル系ホモポリマーの形で存在し、カーボンブラックの表面処理効率は極めて低いものであった。このため、他の物質との親和性は期待した程には改良されず、混合または分散条件によって分散状態が異なる場合が多々あった。

【0022】また上記(2)のカーボンブラックグラフトポリマーは各種の物質への分散性がかなり改良されたものであったが、このカーボンブラックグラフトポリマーは、該重合体がカーボンブラックとの反応性を有する官能基を有するもののその重合鎖が、親油性あるいは親

(5)

7

水性のいずれかの特性しか有しないものであったため、カーボンブラックに対するグラフト効率という面と、当該グラフト化された重合鎖によって付与しようとする各種目的媒体への分散性向上という面の多くの場合において相反する要求の双方を十分に満足することが困難であった。

【0023】それゆえ、①該カーボンブラックグラフトポリマー中のカーボン含有量を大きくできない、②極性の高い媒体、例えばアルコール、セロソルブ系溶剤等、あるいは極性の低い媒体、例えば炭化水素系溶剤やシリコーン系溶剤等には十分な分散性を付与できない、③有機溶剤中でのグラフト化が難しいなどといった問題点を有していた。

【0024】特開平6-67421号公報には、遮光性、解像性に優れたブラックマトリックスを得る上で好適な感光性、分散安定性に優れた黒色光硬化性樹脂組成物として、光硬化性樹脂組成物に、着色剤として上記

(2)のごときカーボンブラックグラフトポリマーを配合してなるものが提唱されている。しかしながら、上記したように、該カーボンブラックグラフトポリマー中のカーボン含有量が大きくできないために十分な遮光性が得られず、分散性についても満足できるレベルまでには至らず、かつ光硬化における感度および硬化皮膜の強度の面についても十分なものとはならないものであった。

【0025】さらに、このような光硬化性樹脂組成物によりブラックマトリックス等の皮膜形成を行なう場合、露光硬化、現像処理後に、皮膜を完全硬化させると共に基材と皮膜との接着性を高めることを目的として約100～300℃の温度で熱処理（アフターバーク）することが行なわれているが、この熱処理の際に、皮膜中に存在するカーボンブラックないしカーボンブラックグラフトポリマーの分散状態が変化するものと思われ、アフターバークを行なった後に皮膜の抵抗率が大きく低下してしまうことが観測されている。このため、液晶カラーフィルターのブラックマトリックスとしてはもはや適用できないものであった。

【0026】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、新規な反応性カーボンブラックグラフトポリマー、その製造方法およびその用途を提供することにある。

【0027】本発明の他の目的は、高いカーボンブラック含有率を有する一方で、バインダーその他の各種媒体への分散性に優れ、また各種光ないし熱硬化性媒体に添加した場合において当該媒体の硬化を阻害することがなく高添加量としても高強度皮膜を容易に形成でき、かつ電気絶縁性等の諸物性にも優れた新規な反応性カーボンブラックグラフトポリマーおよびその製造方法を提供することにある。

【0028】本発明の他の目的は、黒色の着色材料であ

8

ってバインダー成分の新規な架橋剤を提供することにある。

【0029】本発明のさらに他の目的は、樹脂組成物、ゴム組成物、被覆組成物、インキ、感熱転写インク、感熱転写用インクリボンコート剤、磁気記録媒体用バックコート剤、静電荷現像用トナー、塗料、面状発熱体、抵抗調整剤、潤滑剤、トラクションドライブ流体、電気粘性流体や非線形光学材料など各種媒体中への分散性に優れた有用な反応性カーボンブラックグラフトポリマーを提供することにある。

【0030】本発明のさらに他の目的は、カラーフィルターのブラックマトリックス形成に有用な光硬化性樹脂組成物を提供することにある。

【0031】

【課題を解決するための手段】上記諸目的は、下記

(1)～(13)により達成される。

【0032】(1) セグメント(A)及び前記セグメント(A)と異なる鎖構造のセグメント(B)とからなり、前記セグメント(A)がカーボンブラック表面の官能基と反応性を有する基(I)を有するブロックないしグラフト型の重合体を、カーボンブラックに、前記反応性基(I)とカーボンブラック表面の官能基との反応により、反応させて得られるカーボンブラックグラフトポリマーであって、カーボンブラックグラフトポリマーとしての最終形態において、前記セグメント(A)および/または(B)が、該カーボンブラックグラフトポリマーを配合する目的媒体のマトリックスと反応性を有する基(II)を有することを特徴とする反応性カーボンブラックグラフトポリマー。

【0033】(2) セグメント(A)の有する前記基(I)が、エポキシ基、チオエポキシ基、アジリジン基、N-ヒドロキシアクリルアミド基、オキサゾリン基およびイソシアネート基よりなる群から選ばれる少なくとも1種または2種以上のものである上記(1)に記載の反応性カーボンブラックグラフトポリマー。

【0034】(3) 前記基(II)が、不飽和二重結合基、水酸基、カルボキシル基およびアルコキシシリル基よりなる群から選ばれる少なくとも1種または2種以上のものであることを特徴とする上記(1)または(2)に記載の反応性カーボンブラックグラフトポリマー。

【0035】(4) 前記セグメント(B)が、ポリシロキサン系構造、ポリ(メタ)アクリル系構造、ポリエーテル構造、ポリ(メタ)アクリロニトリル構造、ポリエステル構造、ポリアルキレン構造、ポリアミド構造、ポリイミド構造、ポリウレタン構造及びフッ素系樹脂構造よりなる群から選ばれる少なくとも1種または2種以上のものである上記(1)～(3)のいずれかに記載の反応性カーボンブラックグラフトポリマー。

【0036】(5) 前記セグメント(A)が、芳香環を有するビニル系単量体を50モル%以上含みかつ反応

50

9

性基を有するビニル系単量体を含むビニル系単量体組成物の重合により得られたものである上記(1)～(4)のいずれかに記載の反応性カーボンブラックグラフトポリマー。

【0037】(6) 目的媒体若しくはこれに近い性状を有する媒体からなる分散媒液の存在下で、カーボンブラック表面の官能基と反応性を有する基(I)を有するセグメント(A)と、前記セグメント(A)よりも前記分散媒液に対し高い親和性を示すセグメント(B)とを有し、かつ前記セグメント(A)および/またはセグメント(B)に目的媒体のマトリックスと反応性を有する基(II)を含んでなるブロックないしグラフト型の重合体を、カーボンブラックにグラフト化させることを特徴とする反応性カーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【0038】(7) ①目的媒体若しくはこれに近い性状を有する媒体からなる分散媒液の存在下で、カーボンブラック表面の官能基と反応性を有する基(I)を有するセグメント(A)と、前記セグメント(A)よりも前記分散媒液に対し高い親和性を示すセグメント(B)とを有するブロックないしグラフト型の前駆体重合体を、予めカーボンブラックにグラフト化させ、次いで、②前記ブロックないしグラフト型の前駆体重合体に、目的媒体のマトリックスと反応性を有する基(II)を導入することを特徴とする反応性カーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【0039】(8) ①目的媒体若しくはこれに近い性状を有する媒体からなる分散媒液の存在下で、カーボンブラック表面の官能基と反応性を有する基(I)を有するセグメント(A)と、前記セグメント(A)よりも前記分散媒液に対し高い親和性を示すセグメント(B)とを有し、かつカーボンブラック表面の官能基とは実質的に反応性を有しない官能基(III)を有する前駆体重合体を、予めカーボンブラックにグラフト化させ、次いで、②前記ブロックないしグラフト型の前駆体重合体の有する官能基(III)と反応し得る反応性基(IV)と目的媒体のマトリックスと反応性を有する基(II)をもつ化合物(d)を、前記①で得られた前駆体重合体をグラフト化させたカーボンブラックに反応させて、前駆体重合体に前記基(II)を導入することを特徴とする上記(7)に記載の反応性カーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【0040】(9) カーボンブラック表面の官能基と反応性を有する基(I)を有するセグメント(A)と、前記セグメント(A)よりもカーボンブラックに対する親和性の低いセグメント(B)とを有し、かつ前記セグメント(A)および/またはセグメント(B)に目的媒体のマトリックスと反応性を有する基(II)を含んでなるブロックないしグラフト型の重合体を、カーボンブラックにグラフト化させることを特徴とする反応性カーボ

(6)

10

ンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【0041】(10) ①カーボンブラック表面の官能基と反応し得る反応性基を有するセグメント(A)と、前記セグメント(A)よりもカーボンブラックに対する親和性の低いセグメント(B)とを有するブロックないしグラフト型の前駆体重合体を、カーボンブラックにグラフト化させ、次いで、②前記ブロックないしグラフト型の前駆体重合体に、目的媒体のマトリックスと反応性を有する基(II)を導入することを特徴とする反応性カーボンブラックグラフトポリマーの製造方法。

【0042】(11) 上記(1)～(5)のいずれかに記載の反応性カーボンブラックグラフトポリマーを熱硬化性樹脂組成物に配合してなることを特徴とする黒色熱硬化性樹脂組成物。

【0043】(12) 上記(1)～(5)のいずれかに記載の反応性カーボンブラックグラフトポリマーを光硬化性樹脂組成物に配合してなることを特徴とする黒色光硬化性樹脂組成物。

【0044】(13) 前記光硬化性樹脂組成物中にアルカリ可溶樹脂を配合してなることを特徴とする上記(12)に記載の黒色光硬化性樹脂組成物

(14) 上記(12)または(13)に記載の黒色光硬化性樹脂組成物により形成されたことを特徴とするカラーフィルター用ブラックマトリックス。

【0045】(15) 上記(1)～(5)のいずれかに記載の反応性カーボンブラックグラフトポリマーを含有してなる抵抗調整剤。

【0046】

【作用】本明細書でいう「カーボンブラックグラフトポリマー」とは、カーボンブラック部分に重合体部分がグラフト化された微粒子をいう。カーボンブラックグラフトポリマーは、カーボンブラックの一次粒子あるいは数個の凝集体に重合体がグラフト化されたものである。さらに、ここでいう「グラフト化」とは、ドネ(Jean-Baptiste Donnet)らがその著書「カーボンブラック」(1978年 5月 1日株式会社講談社発行)にて定義しているように、カーボンブラックのような基質に対する重合体の不可逆的な付加のことである。

【0047】不可逆的な付加反応を行うことによりカーボンブラック粒子表面部分に対し重合体部分を化学結合させることができ、これにより、上記両者を確実に結合させることができる。「グラフト化」に用いることができる付加反応には、求電子付加反応、ラジカル付加反応、求核付加反応、付加環化反応がある。

【0048】カーボンブラックは、通常数nm～数百nmの粒子径を持つ。しかし、カーボンブラックは粒子同士の凝集力が大きいため、通常数ミクロン以上の粒子径を持つ凝集体として取り扱われる。また、カーボンブラック同士の凝集力は、カーボンブラックと他の媒体との

(7)

11

親和性に比べ著しく大きく、カーボンブラックをサブミクロンで媒体中に分散させることは非常に困難である。一方、カーボンブラックグラフトポリマーは、カーボンブラックの粒子間に重合体部分が有効に入り込み、カーボンブラック同士の凝集力を弱めることができる。さらに、重合体部分が媒体と親和性のある時、カーボンブラックグラフトポリマーはサブミクロンで媒体中に分散できる。しかしながら、重合体部分が媒体と高い親和性を有していたとしても、カーボンブラック部分に重合体部分が有効にグラフト化されていないと、その特性は安定したものとはならずまたバラツキを生じやすくなり、一定レベルの親和性を得ようとするカーボンブラックグラフトポリマーにおけるカーボンブラック部分の含有量が低くなってしまうという結果ともなり、その用途の上で制約を受けることとなる。

【0049】本発明者らは鋭意検討した結果、重合体部分を形成する重合体としてブロック型ないしはグラフト型のものを用いることで、より有効なグラフト化と各種媒体に対して従来のカーボンブラックグラフトポリマーに比較してより優れた分散性を有するカーボンブラックグラフトポリマーを得ることができることを第1に見出した。

【0050】例えば、重合体部分を形成する重合体として、目的媒体に対する親和性の高いセグメント(B)と、このセグメント(B)よりも目的媒体に対する親和性の低いセグメント(A)とを有し、かつ前記セグメント(A)のみがカーボンブラックの表面官能基と反応してグラフト化に寄与する反応性基(I)を有するように分子設計し、目的媒体若しくはこれに近い性状(極性)を持つ媒体からなる分散媒液中でグラフト化させるものである。

【0051】図1は、上記のように、目的媒体若しくはこれに近い性状を持つ媒体からなる分散媒液中で、カーボンブラックに上記した反応性基を有するブロック型ないしはグラフト型の重合体を反応させた際における、カーボンブラック表面近傍における状態を模式的に示す図である。重合体が、上記したように反応性基(I)を有するセグメント(A)と目的媒体に親和性を有するセグメント(B)とからなるものであるため、反応系においては、図示するように、セグメント(B)が分散媒液中に向って伸びきった形となるよう配向するため、必然的にセグメント(A)がカーボンブラック粒子表面を取囲み、カーボンブラックとこの重合体がグラフト化するのに好適な反応場が提供されるため、有効なグラフト化がなされるものである。

【0052】これにより得られたカーボンブラックグラフトポリマーにおいて表面に結合したグラフト鎖は、目的媒体に対する親和性の高いセグメント(B)が外側に露出するように配向されているので、目的媒体に対し高い親和性を示し、カーボンブラックグラフトポリマーは

12

サブミクロン単位で媒体中に分散できるものである。

【0053】あるいはまた、同様な考え方から、カーボンブラック表面の官能基と反応し得る反応性基(I)を有するセグメント(A)と、前記反応性基を実質的に有さずかつ前記セグメント(A)よりもカーボンブラックに対する親和性の低いセグメント(B)とを有する(換言すれば、カーボンブラックに対し親和性の高いセグメント(A)と目的媒体に対し親和性の高いセグメント(B)とを有する)ブロックないしグラフト型重合体を、カーボンブラックにグラフト化させてもよい。

【0054】反応系において、この重合体のセグメント(A)がカーボンブラック側に配向するため、当該セグメント(A)に存在する反応性基がカーボンブラック表面により有効にグラフト化される。これにより得られたカーボンブラックグラフトポリマーにおいて表面に結合したグラフト鎖は、目的媒体に対する親和性の高いセグメント(B)が外側に露出するように配向されているので、目的媒体に対し高い親和性を示し、カーボンブラックグラフトポリマーはサブミクロン単位で媒体中に分散できるものである。なお、この場合においては、前記の場合とは異なり、必ずしも、セグメント(B)に親和性のある、ないし目的媒体若しくはこれに近い性状を持つ媒体からなる分散媒液中で、グラフト化を行なう必要はなく、当該重合体とカーボンブラックのみを熔融混練したり、あるいはセグメント(A)とセグメント(B)のいずれにもほぼ同等の親和性を示す分散媒液中で反応させることが可能であるが、より確実にかつ効率よくグラフト化させるためには、セグメント(B)に親和性のある分散媒液中にて行なうことが望ましい。

【0055】このように重合体部分を形成する重合体としてブロック型ないしはグラフト型のものを用いて形成されたカーボンブラックグラフトポリマーは、重合体部分がより有効にグラフト化されかつより優れた分散性を有するので、従来のカーボンブラックグラフトポリマーと比較して、各種の媒体中に良好に分散でき、しかも、カーボンブラックグラフトポリマー中のカーボン含有量を大きくできる、カーボンブラック自体がもつ重合禁止効果を緩和させる、電気絶縁性を高くできる、有機溶剤中でもグラフト化が容易であるなどといった特徴を有し得るものとなる。

【0056】重合体部分を形成する重合体としてブロック型ないしはグラフト型のものを用いてカーボンブラックグラフトポリマーを形成すれば、分散性向上、重合禁止効果の緩和、電気絶縁性の向上などといった面は改良されるものの、例えば、光硬化性樹脂組成物中にこのようなカーボンブラックグラフトポリマーを配合し黒色光硬化性樹脂組成物とした場合において、このような構造のカーボンブラックグラフトポリマーとしても、光重合ないし光架橋といった硬化反応に実質的に何ら関与できず、十分な光硬化特性を得るためには、カーボンブラッ

13

クグラフトポリマーの配合量に対し多量の光硬化性化合物を配合する必要が生じ、必然的にカーボンブラックグラフトポリマーの配合量に上限が生じ、薄い皮膜により十分な遮光性を得ることは困難となる。同様に、カーボンブラックグラフトポリマーを配する媒体が、光重合、熱重合、加熱架橋反応等によって硬化物となるような態様においても、マトリックスとなる媒体に対し、カーボンブラックグラフトポリマーが反応性を有することが良好な硬化特性、カーボンブラックの分散安定性等を得る上で望ましいものである。

【0057】そこで、本発明者らはさらに鋭意検討を行ない、前記カーボンブラックグラフトポリマーの重合体部分を形成するブロック型ないしはグラフト型の重合体が、該カーボンブラックグラフトポリマーを配合するバインダー等の目的媒体のマトリックスに対し反応性を有する官能基(II)、例えば不飽和二重結合等を有するものとしておけば、この官能基(II)が目的媒体のマトリックスと反応し、結局、カーボンブラックと重合体が共有結合し、さらにはこの重合体と目的媒体のマトリックスとが共有結合することにより、着色性、導電性、耐光性に加え、強度、熱的安定性にも優れたものとなることを見出し、本発明に至ったものである。

【0058】なお、カーボンブラック表面の官能基と反応に供せず、外方に配向する側のセグメント、すなわちセグメント(B)に不飽和二重結合等の官能基(II)を導入すれば、得られたカーボンブラックグラフトポリマーを光硬化性樹脂組成物等に配合した場合において、当該組成物の硬化反応がより良好に進行し、薄い皮膜により十分な遮光性を得ることができ、かつ皮膜強度、カーボンブラックの分散安定性といった面においても極めて優れたものとなるが、このような官能基(II)がセグメント(A)に導入されたものであっても、このような官能基(II)を有しないものと比較すればかなり良好な結果が期待できるものであった。セグメント(A)およびセグメント(B)の双方にこのような官能基(II)を有するものであってもよいことはもちろんである。

【0059】本発明に係る反応性カーボンブラックグラフトポリマーは、単なるカーボンブラック分散体とは異なり、シランカップリング剤などにある程度類似する効果を有するものであることが判明した。

【0060】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施態様に基づきより詳細に説明する。

【0061】本発明の反応性カーボンブラックグラフトポリマーを製造する上で用いられるカーボンブラックとしては、その表面にカルボキシル基、ヒドロキシ基等の官能基を有するものであれば特に限定されず、例えばファネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、ランプブラック等のいずれの種類のもので用いることができ、通常の市販品をそのまま使用できるが、

(8)

14

中でもカルボキシル基を有するものが好ましい。さらにカーボンブラックとしてはpH7未満、特にpH1~5のカーボンブラックを用いることが好ましい。カルボキシル基を有するカーボンブラックは、酸性カーボンブラックとして容易に入手できるが、中性あるいは塩基性のカーボンブラックを酸化処理することにより得られたものも本発明における原料として好適に用いることができる。カーボンブラックが、カルボキシル基等の官能基を有していない場合、あるいはpH7以上である場合、グラフト化が有効に行なわれないことがある。なお、カーボンブラックのpHの試験法はJIS K 6211によるものである。

【0062】また、カーボンブラックの平均粒子径は0.0005~0.5 μ m、特に0.001~0.2 μ mの範囲内であることが好ましい。平均粒子径が0.0005 μ m未満のカーボンブラックは容易に得られないため、産業上意義が小さい。また、平均粒子径が0.5 μ mを越える場合、得られた反応性カーボンブラックグラフトポリマーに十分な分散性が付与できないことがある。

【0063】一方、このようなカーボンブラックにグラフト化されて重合体部分を形成する重合体は、カーボンブラック表面の官能基と反応し得る反応性基(I)を有するセグメント(A)と、媒体に親和性を有するセグメント(B)とからなるブロックないしグラフト型であり、かつ前記セグメント(A)および/または(B)が、該カーボンブラックグラフトポリマーを配合する目的媒体のマトリックスと反応性を有する基(II)を有する重合体である。なお、目的媒体のマトリックスと反応性を有する基(II)は、セグメント(B)に存在することがより望ましいが、セグメント(A)のみに存在するものであっても、あるいは双方に存在するものであってもよい。これは、目的媒体のマトリックスと反応性を有する基(II)が、セグメント(A)にあり、セグメント(B)にない場合においても、セグメント(B)が媒体と親和性を有している故、得られる反応性カーボンブラックグラフトポリマー分散性は、何ら劣ることはなく、後の硬化温度で基(II)と目的媒体のマトリックスとが反応し得るためである。

【0064】ここで、本発明に係る反応性カーボンブラックグラフトポリマーの最終的な形態において、上記したような所望構造のブロックないしグラフト型の重合体(なお、セグメント(A)の反応性基(I)はカーボンブラック表面の官能基と反応し結合団となっている。)となれば良く、カーボンブラックに対し重合体部分をグラフト化させる製造工程においては、必ずしも上記したような所望構造の重合体となっていなくとも良い。

【0065】すなわち、後述するように、(1)カーボンブラック表面の官能基と反応し得る反応性基(I)を有するセグメント(A)と、媒体に親和性を有するセグ

50

15

メント (B) とからなるブロックないしグラフト型であり、かつ目的媒体のマトリックスと反応しうる基 (II) をセグメント (A) および/またはセグメント (B) に有する重合体をまず形成して、これをカーボンブラックにグラフト化させる方法のみならず、前記基 (I) とカーボンブラックとを反応させる場合に目的媒体のマトリックスと反応性を有する基 (II) が障害となる場合、

(2) カーボンブラック表面の官能基と反応し得る反応性基 (I) を有するセグメント (A) と、媒体に親和性を有するセグメント (B) とからなるブロックないしグラフト型の前駆体重合体を、予めカーボンブラックにグラフト化させた後、該前駆体重合体に目的媒体のマトリックスと反応性を有する基 (II) を導入するような方法や、(3) 目的媒体のマトリックスと反応性を有する基 (II) を実質上カーボンブラックと反応性を有しない基へ変換 (保護基と) することによって、セグメント

(A) とセグメント (B) とからなるブロックないしグラフト型重合体中に導入しておいて、該重合体とカーボンブラックとを反応させた後、保護基をはずして所望する目的媒体のマトリックスと反応性を有する基 (II) を露出させるような方法によっても、本発明に係る反応性カーボンブラックグラフトポリマーを製造しうるものである。

【0066】セグメント (A) の有する反応性基 (I) の種類によっては、カーボンブラック表面の官能基との反応が、比較的高温で長時間の条件を必要とする場合があり、このような場合に、予めセグメント (B) が目的媒体のマトリックスと反応性を有する基 (II)、例えば不飽和二重結合を有していると、このグラフト化の際にセグメント (B) の有する不飽和二重結合が消失してしまう虞れが高いので、その場合は、特に後者の (2) ないし (3) の方法を採用することが望ましい。

【0067】ブロックないしグラフト型重合体としては、図2 (a) において示すA-B型ブロック共重合体、図2 (b) において示すA-B型グラフト共重合体といった単純な構造のものに限られず、図2 (c) において示すB-A-B型ブロック共重合体、あるいはより高度な交互ブロック共重合体、図2 (d) において示す複数のBセグメントがAセグメントにグラフトしてなる櫛形グラフト共重合体、さらには図2 (e) において示す星形状のグラフト共重合体などといった各種のものが含まれる。なお、図中Xはカーボンブラックの表面官能基と反応しうる反応性基 (I) を、Yは目的媒体のマトリックスと反応し得る反応性基 (II) を表す。図2

(f) は、これらの各種のブロックないしグラフト型の重合体がカーボンブラック粒子 (CB) 表面へ結合した状態を表すものであるが、要は、カーボンブラック粒子表面に結合した状態で、少なくとも1つのセグメント

(B) がカーボンブラック粒子表面より外側に向ってある程度の自由度をもって配向できるものであれば、プロ

(9)

16

ックないしグラフト型重合体はいかなる形態を有するものであってもよく、さらに例えば、セグメント (A) に分類されるものとして複数種のセグメントを有するものであっても (セグメント (B) についても同様)、セグメント (A) とセグメント (B) とは異なる性質、例えばこれらの中間的な性質を有する、あるいはグラフト鎖を延長する、グラフト鎖の媒体中での「ゆらぎ」(運動性) を高めないし低下させるなどといった機能を付する別種のセグメント (以下、(C) セグメントとい

う。) を、これらセグメント (A) とセグメント (B) の中間に配したような形のものなどであってもよい。ここで (C) セグメントは反応性基 (I) を有しないものであっても有するものであってもよいが、一般には反応性基 (I) を有しないものとするのが、グラフト効率を高める上からは好ましいものと考えられる。さらに場合によっては、この (C) セグメントに相互に架橋し得るような反応基等を導入しておくことも可能である。なお、説明の上から (C) セグメントと称したが、この (C) セグメントも大きく分ければ、上記したようなセグメント (A) かセグメント (B) のいずれかに分類されるものである。

【0068】なお、図2においては、符号Yで表した反応性基 (II) がセグメント (B) にのみ存在する態様を示しているが、前記したように反応性基 (II) は、セグメント (A) のみに存在しても、あるいは双方に存在してもよい。

【0069】このブロックないしグラフト型の重合体において、セグメント (A) 中に含まれる反応性基 (I) としては、カーボンブラック表面に存在する官能基と反応して当該重合体のカーボンブラックへのグラフト化に寄与できるものであれば特に限定されるものではなく各種の反応性基を利用できる。

【0070】ここで、グラフト化をより確実かつ安定なものとするためには、重合体部分が共有結合を介してカーボンブラックに結合することが望まれ、特にエステル結合、チオエステル結合、アミド結合、アミノ結合、エーテル結合、チオエーテル結合、カルボニル結合、チオカルボニル結合およびスルホニル結合よりなる群から選ばれる少なくとも1種の結合、さらには、エステル結合、チオエステル結合およびアミド結合よりなる群から選ばれる少なくとも1種の結合であることが望まれる。このような点も考慮すると、反応性基は、エポキシ基、チオエポキシ基、アジリジン基、N-ヒドロキシアクリルアミド基、オキサゾリン基およびイソシアネート基よりなる群から選ばれる少なくとも1種または2種以上のものであることが望ましい。カーボンブラックに対する反応性基は必ずしもこれらのみに限定されるものではないが、これらの反応性基以外の基を有する重合体を用いる場合、使用できるカーボンブラックの種類に制限が生ずることがある。重合体が前記反応性基を有するもので

あることが好ましい理由は、使用できるカーボンブラックの種類や状態にかかわらず、温和な条件においてもカーボンブラックと重合体とが非常に高いグラフト化効率で付加反応することにある。特に、カーボンブラックが上記したようにカルボキシル基を表面官能基として有する場合、カルボキシル基が、エポキシ基、チオエポキシ基、アジリジン基、N-ヒドロキシアクリルアミド基、オキサゾリン基またはイソシアネート基と熱反応により高収率で不可逆的付加反応を行ない、この付加反応により、カーボンブラック部分と重合体部分に上記した共有結合が形成されるゆえ望ましい。

【0071】なお、これらの反応性基（I）の重合体（セグメント（A）部分）中への導入方法については後述する。

【0072】一方、ブロックないしグラフト型重合体に導入される、目的媒体のマトリックスと反応性を有する基（II）としては、目的媒体の種類によって適宜選択することができ、例えば、不飽和二重結合基、水酸基、フェノール性水酸基、カルボキシル基、アルコキシシリル基、エポキシ基、チオエポキシ基、アジリジン基、N-ヒドロキシアクリルアミド基、オキサゾリン基、イソシアネート基、シラノール基、アミノ基、イミノ基、及びチオール基が挙げられる。すなわち、目的媒体がラジカル重合型の硬化性樹脂をマトリックスとする時は、基（II）として不飽和二重結合基が挙げられる。具体的には、光硬化性樹脂組成物等に不飽和二重結合基を有する反応性カーボンブラックグラフトポリマーを添加する場合や不飽和ポリエステルを熱硬化させる場合が挙げられる。また、目的媒体がポリウレタン等の縮合型の硬化性樹脂をマトリックスとする時には、水酸基が挙げられ、不飽和ポリエステル系の硬化性樹脂では、水酸基やカルボキシル基等が挙げられる。その他の縮合型の硬化性樹脂として、フェノール系樹脂の場合、フェノール性水酸基等が挙げられる。マトリックスがゾルゲル法によるシリコン系であればアルコキシシリル基が挙げられる。

【0073】本発明において、不飽和二重結合基とは、例えばビニル基、アクリロイル基、メタアクリロイル基等を指し、またアルコキシシリル基とは、 $-Si(OR^1)_3$ （ R^1 は水素原子、アルキル基またはアシル基からなる群から選ばれる置換されていても良い少なくとも1種の基であり、 R^1 が1分子中に複数ある場合、この複数の R^1 は互いに同一であっても異なっても良い。）で表される基を示す。

【0074】ある官能基は、ある硬化性組成物中でバインダー成分と反応しない場合もあり、その際、カーボンブラックグラフトポリマーは単なる分散体として存在する。例えば、水酸基は、光硬化性組成物では非反応性官能基であるが、フェノール系樹脂硬化性組成物中においては、メラミン系架橋剤と共にマトリックスと共有結合を行なうことによって、基（II）としての役割を果たし

得る。したがって、適宜バインダー系と反応しうるものとして、基（II）を選択すれば良い。

【0075】ここで本願明細書でいうところのバインダーないし目的媒体のマトリックスについて説明する。近年、リアクティブプロセッシング等に利用されている手法のひとつに官能基をもたせたポリマー同士を反応させてなる例があるが、同様の考え方に基づく、前記基

（II）と反応性を有するポリマーは、本願明細書でいうところのバインダーないし目的媒体のマトリックスである。例えば、アクリル系光硬化性組成物の例をとると、この組成物のバインダーには非架橋部分と硬化部分とに分れるが、明らかに系が硬化性組成物となり得るのは多官能アクリレートが光開始剤もしくは直接光によって重合反応を伴うからである。この際、多官能アクリレートと反応することをバインダーないし目的媒体のマトリックスと反応すると考える。また例えば、エラストマー硬化物に関する例を述べると、ポリウレタン系エラストマーの場合、①二官能ポリオールとイソシアネートとを反応させプレポリマーとした後、②分子量向上のための二官能の鎖延長剤添加（エラストマー中間生成物）、③さらに三官能以上の多官能の化合物等を用いて架橋を完結させる。この場合も、③段階の三官能以上の多官能化合物と反応しうる基（II）さえ有していれば、ポリウレタンバインダーないし目的媒体のマトリックスと反応したと言える。これらの例のように、多官能の架橋剤、加硫剤もバインダー成分ないし目的媒体のマトリックスとなり得ることから、本願明細書においては架橋剤、加硫剤等をもバインダー成分ないしマトリックスとみる。

【0076】なお、これらの反応性基（II）の重合体中への導入方法については後述する。

【0077】本発明の第1の態様において、前記反応性基（I）を有するセグメント（A）は、そのセグメント鎖構造上で目的媒体に対し親和性の低いものとする必要がある。なお、ここでいう低い親和性とは、あくまで他方のセグメント（B）との対比による相対的なものであるため、目的媒体の種類あるいはセグメント（B）の構成いかんによって、セグメント（A）は各種の構成とすることができ、一概には特定できない。しかしながら、さらに別の観点からすると、前記セグメント（A）は、カーボンブラックに対し親和性が高いものとするのが、カーボンブラックに対してより良好な配向性を示すものとなるゆえに望ましい。この点から前記セグメント（A）は、その主鎖が炭素-炭素結合を主とするもの、より好ましくは、例えばベンゼン環、ナフタレン環、インデン環などのような芳香環を主鎖に含むもので、かつ前記したような反応性基を分子内に有するものとし、一方、前記セグメント（B）は、セグメント（A）よりも炭素-炭素結合の少ない、特に芳香環の少ない骨格構造、例えばポリシロキサン構造、あるいはエーテル結合、エステル結合等の炭素-炭素結合以外の結合を多く

(11)

19

含むものとするのが望ましい。

【0078】ただ、セグメント(A)が実質的に高度の縮合多環構造のみで構成されてしまうとセグメント

(A)の剛直性が極端に高まることとなり、カーボンブラックへのグラフト時にカーボンブラック表面へのセグメント(A)の近接が困難な虞れがあるために、適度な線状構造を有することが望ましい。

【0079】上記したように、セグメント(A)の鎖構造は、カーボンブラックに付与しようとする分散性の面から選択されるセグメント(B)の鎖構造に応じて、適宜選択し得るものであり、例えば、スチレン系単量体、(メタ)アクリル系単量体、アルキレン系単量体などの単独もしくは共重合による各種ビニル系ポリマー、ポリエステル、ポリエーテル等の(上記反応性基を有する)重合鎖とすることができるが、このうち、ビニル系ポリマー、特に、芳香環を有するビニル系単量体成分を50モル%以上、より好ましくは、60モル%以上含みかつ反応性基を有するビニル系ポリマーであることが、目的媒体に応じて選択される各種のセグメント(B)との組合せが可能となるため望ましい。

【0080】さらに経済性等を考慮すると特に、スチレン系単量体および(メタ)アクリル系単量体を主とする単独ないし共重合ポリマー、特にスチレン系単量体成分を50モル%以上、さらには60モル%以上含む(上記反応性基を有する)重合鎖が望ましい。

【0081】しかしながら、この第1の態様においては、反応性基を有するセグメント(A)は、そのセグメント鎖構造上で目的媒体に対しセグメント(B)より親和性の十分低いものとすれば、必ずしもセグメント

(A)がカーボンブラックに対し親和性の高いものとしなくともよく、カーボンブラックに対してはセグメント(A)とセグメント(B)の親和性に実質的な差異がなくとも、あるいはセグメント(B)よりも親和性の低いものであっても十分に使用可能であり、場合によっては、セグメント(B)側を例えばスチレン系構造とすることも可能である。

【0082】一方、セグメント(B)は、目的媒体への分散性等、カーボンブラックに付与しようとする特性によって、例えば、ポリシロキサン系構造、ポリ(メタ)アクリル系構造、ポリアルキレングリコールなどのポリエーテル系構造、ポリエステル系構造、ポリアルキレン系構造、ポリアミド構造、ポリイミド構造、ポリウレタン構造、フッ素樹脂系構造などを有する重合鎖から適当なものが選択される。

【0083】例えば、ポリシロキサン系構造鎖は、極性の低い媒体中への分散性を改善する目的、さらに撥水性、離型性、耐熱性、耐候性、柔軟性、低粘性等が優れていることや、低温脆性がないことを付与する目的で、また(メタ)アクリル系鎖は、種々の(メタ)アクリル

20

を付与する目的で(例えば、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル等を導入して親水性を高める。)、またポリアルキレングリコール鎖は、親水性、潤滑性、柔軟性、帯電防止等の特性を付与する目的で、それぞれ採用可能である。

【0084】以下、本発明の理解を容易とするのに、セグメント(A)がカーボンブラックと反応性を有する基(I)をもち、セグメント(B)に目的媒体のマトリックスと反応性を有する基(II)として不飽和二重結合基を有する態様を中心として本発明について説明する。

【0085】なお、以下の説明においては、上記(1)の方法、すなわち、セグメント(B)に基(II)としての不飽和二重結合を導入した所望構造のブロックないしグラフト型の重合体を、カーボンブラックにグラフト化させる態様を中心として記述するが、グラフト化と不飽和二重結合の導入工程が前後するのみで、それ以外の点は、上記(1)の方法の場合と(2)の方法の場合とはほぼ共通したものであること、またグラフト化後に脱保護基反応工程を必要とするのみで、上記(1)の方法の場合と(3)の方法の場合とはほぼ共通したものであることであることが理解されよう。

【0086】当該実施態様において、ブロックないしグラフト型の重合体のセグメント(B)は、その一部に不飽和二重結合を有する必要がある。この不飽和二重結合は、セグメント(B)の主鎖中に存在させた形態とすることも可能であるが、本発明に係るブロックないしグラフト型の重合体の合成の容易さという観点からすれば、セグメント(B)の主鎖に結合する側鎖中に存在させた形態とすることが望ましい。

【0087】このような反応性基(I)を有するセグメント(A)と反応性基(II)としての不飽和二重結合を有するセグメント(B)とを有するブロックないしグラフト型の重合体を得る方法としては、特に限定されず、公知の種々のブロックないしグラフト型重合体の重合技術と、反応性ポリマーの製造技術を適当に組合せることで製造することができる。

【0088】グラフト型の重合体を得る方法としては、例えば、グラフト鎖となる高分子量体の存在下に、重合開始剤及び重合性単量体を溶液重合、乳化重合、塊状重合又は懸濁重合して主鎖となる重合体を重合する方法が知られている。しかしながら、前記高分子量体がラジカル重合性官能基を持たないものであると、得られるグラフト共重合体には多量のグラフト化されていない重合体が含まれており、グラフト効率が低いという欠点をもっている。それ故、当該高分子量体としてラジカル重合性高分子量体を用いて行なうことが好ましい。このようなラジカル重合性高分子量体は、一般に、「マクロモノマー」と称され、片末端にラジカル重合性基、例えば、(メタ)アクロイル基、スチリル基などを有する高分子量体であり、例えば、有機溶剤中で片末端カルボ

(12)

21

キシル基を有する重合体とグリシジル基を有するラジカル重合性単量体を反応させることにより得られるものである（例えば、特公昭43-11224号公報には、有機溶剤中でラジカル重合性単量体をメルカプト酢酸の存在下で、ラジカル重合させて得られるプレポリマーとグリシジルメタクリレートとをジメチルラウリルアミン触媒の存在下で反応させて得る方法が開示されている。）。

【0089】なお、セグメント（B）の主鎖を形成する成分としてのこのようなラジカル重合性高分子量体は、後に不飽和二重結合を有する側鎖ないし延長鎖を導入するための活性点（官能基）を有するように分子設計される必要があるが、この点については後述する。

【0090】従って、例えば、本発明に係るグラフト共重合体を得るには、まずセグメント（B）の主鎖を形成する成分としての上記したようなラジカル重合性高分子量体（b）存在下に、前記したようなカーボンブラックに対する反応性基（I）を分子内に有する重合性単量体（a）およびその他必要により配合されるセグメント（A）の骨格を形成する重合性単量体（c）を重合し、カーボンブラックに対する反応性基を有するセグメント（A）とセグメント（B）の主骨格部分とからなる前駆体としてのグラフト型重合体を得、その後、さらにセグメント（B）の主骨格部分に設けられた活性点に対する反応性基と不飽和二重結合を分子内に有する化合物（d）を、当該前駆体と反応させ、セグメント（B）に不飽和二重結合を導入すればよい。

【0091】なお、本発明に係る反応性カーボンブラックグラフトポリマーの重合体部分として、ここに例示するようにセグメント（B）が、不飽和二重結合等の目的媒体のマトリックスと反応性を有する基（II）を有するものである場合、以下の点からも有利であると考えられる。すなわち、従来型のカーボンブラックグラフトポリマーでは、セグメント（B）を構成する成分としてマクロモノマーを用いた場合、マクロモノマーの純度が低い場合、即ち、片末端にラジカル重合性基を有するものの割合が100%でない場合、グラフトポリマーを合成し、カーボンブラックにグラフト化させた後にも、正しく合成されたカーボンブラックグラフトポリマーに、前記マクロモノマーの不良物が単なるセグメント（ポリマー）として混在してしまい、この結果、得られた製品をバインダー等の目的媒体に配合した場合に、当該単なるセグメントが、最終バインダー中に何の寄与もなく残存することが想定される。しかしながら、セグメント

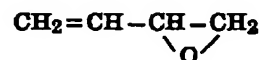
（B）に目的媒体のマトリックスと反応性を有する基（II）を有する場合においては、このような混在する単なるセグメントも目的媒体のマトリックスと反応し、最終バインダー中に組み込まれるので、硬化特性を低下させることがないというものである。

22

【0092】カーボンブラックに対する反応性基を分子内に有する重合性単量体（a）としては、

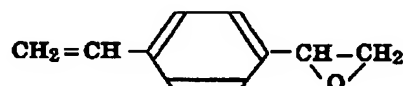
【0093】

【化1】



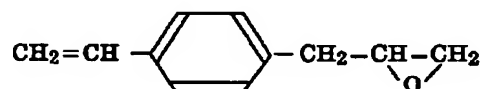
【0094】

【化2】



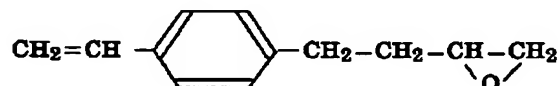
【0095】

【化3】



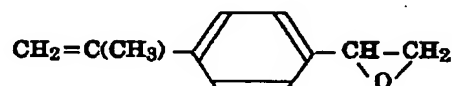
【0096】

【化4】



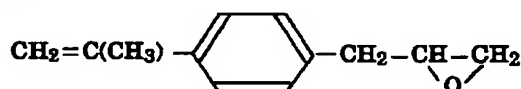
【0097】

【化5】



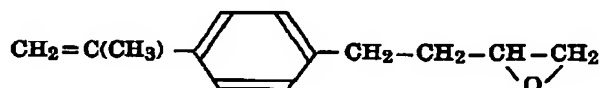
【0098】

【化6】



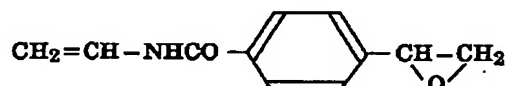
【0099】

【化7】



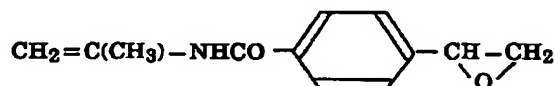
【0100】

【化8】



【0101】

【化9】



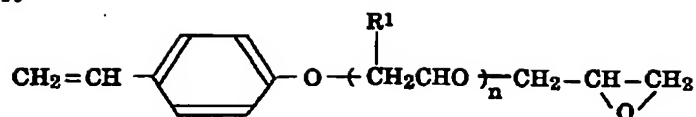
【0102】

【化10】

(13)

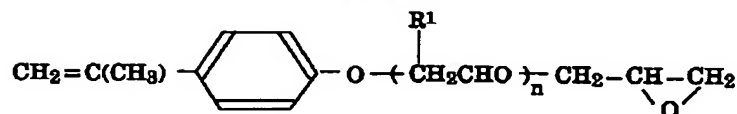
23

24



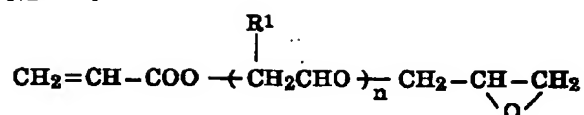
【0103】

* * 【化11】



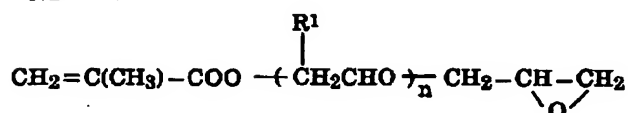
【0104】

【化12】



【0105】

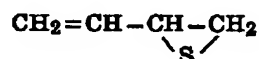
【化13】



【0106】（但し、これらの式中の R^1 は水素またはメチル基を示し、 n は0または1～20の整数である。）等の式で表されるエポキシ基含有重合性単量体類；

【0107】

【化14】



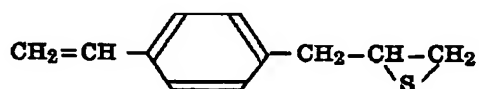
【0108】

【化15】



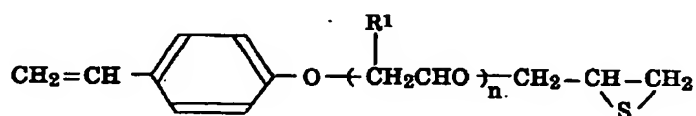
【0109】

【化16】



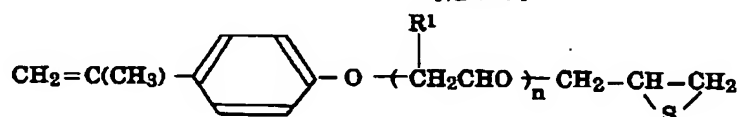
【0110】

【化17】

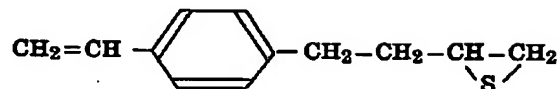


【0117】

【化24】

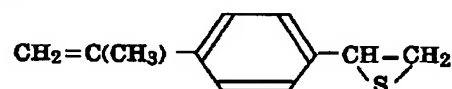


10



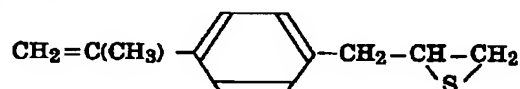
【0111】

【化18】



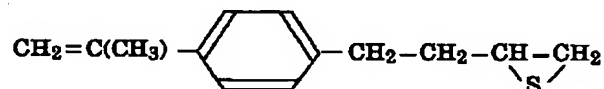
【0112】

【化19】



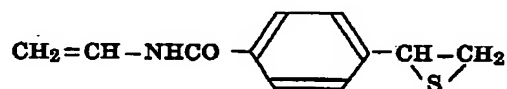
【0113】

【化20】



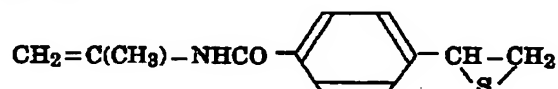
【0114】

【化21】



【0115】

【化22】



【0116】

【化23】

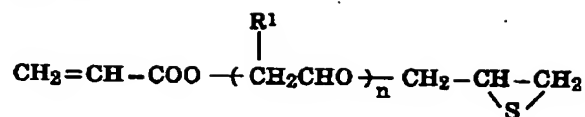
40

(14)

25

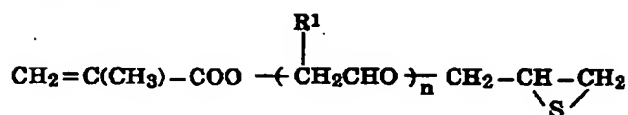
【0118】

【化25】



【0119】

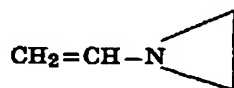
【化26】



【0120】（但し、これらの式中の R^1 および n はエポキシ基含有重合性単量体の場合と同様である。）等で表わされるチオエポキシ基含有重合性単量体類；

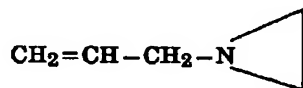
【0121】

【化27】



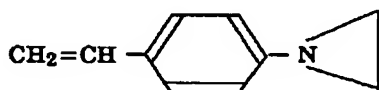
【0122】

【化28】



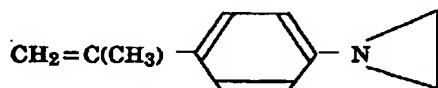
【0123】

【化29】



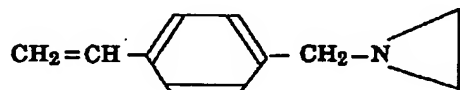
【0124】

【化30】



【0125】

【化31】



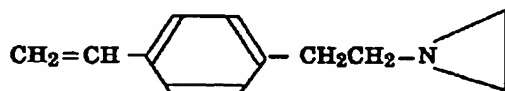
【0126】

【化32】



【0127】

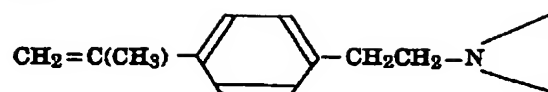
【化33】



26

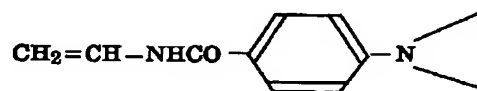
【0128】

【化34】



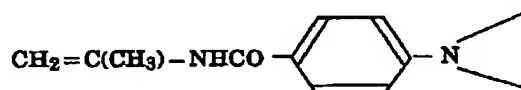
【0129】

【化35】



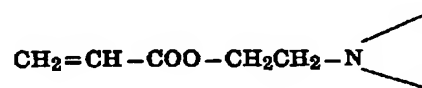
【0130】

【化36】



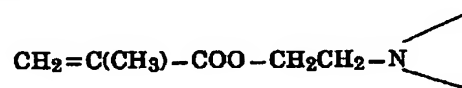
【0131】

【化37】



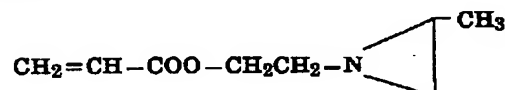
【0132】

【化38】



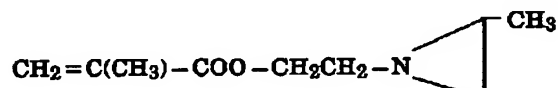
【0133】

【化39】



【0134】

【化40】



【0135】

【化41】



【0136】

【化42】

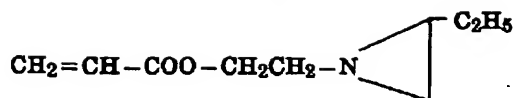


【0137】

【化43】

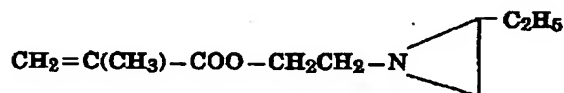
(15)

27



[0138]

[化44]



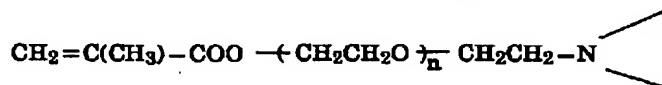
[0139]

[化45]



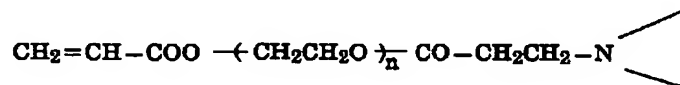
[0142]

* * [化48]



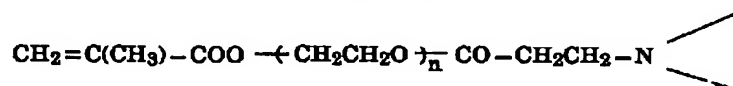
[0143]

※ ※ [化49]



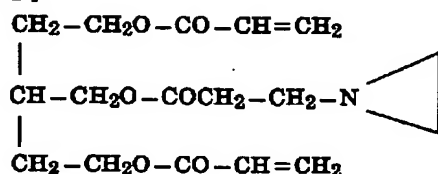
[0144]

★ ★ [化50]



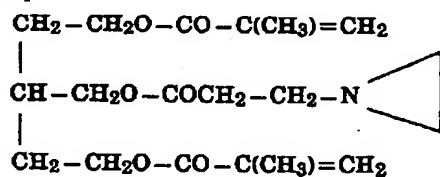
[0145]

[化51]



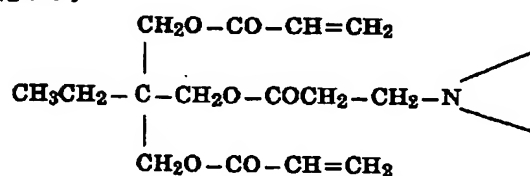
[0146]

[化52]

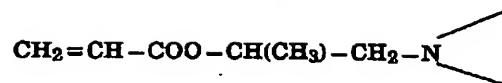


[0147]

[化53]

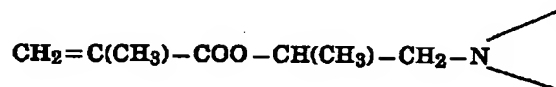


28



[0140]

[化46]

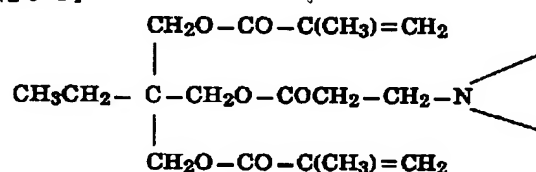


[0141]

10 [化47]

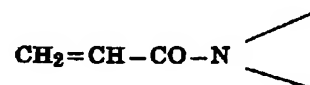
[0148]

[化54]



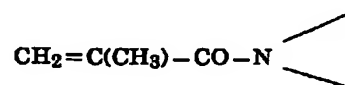
[0149]

[化55]



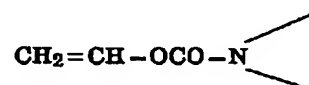
40 [0150]

[化56]



[0151]

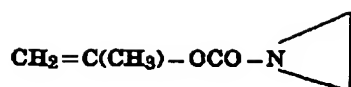
[化57]



50 [0152]

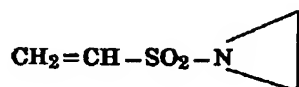
29

【化 5 8】



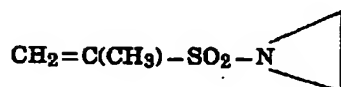
【0 1 5 3】

【化 5 9】



【0 1 5 4】

【化 6 0】



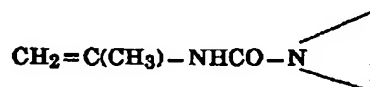
【0 1 5 5】

【化 6 1】



【0 1 5 6】

【化 6 2】



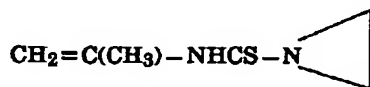
【0 1 5 7】

【化 6 3】



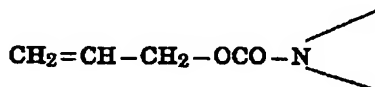
【0 1 5 8】

【化 6 4】



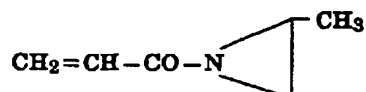
【0 1 5 9】

【化 6 5】



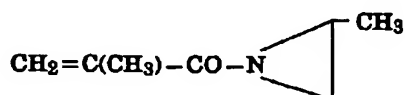
【0 1 6 0】

【化 6 6】



【0 1 6 1】

【化 6 7】

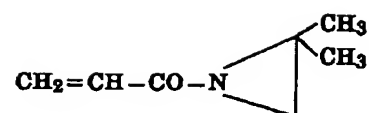


【0 1 6 2】

(16)

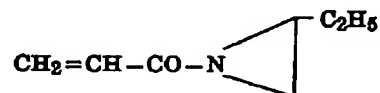
30

【化 6 8】



【0 1 6 3】

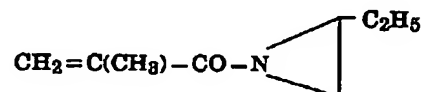
【化 6 9】



10

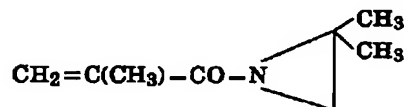
【0 1 6 4】

【化 7 0】



【0 1 6 5】

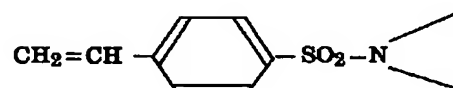
【化 7 1】



20

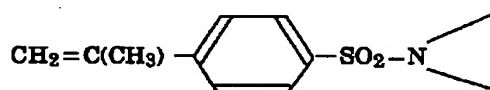
【0 1 6 6】

【化 7 2】



【0 1 6 7】

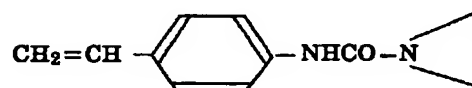
【化 7 3】



30

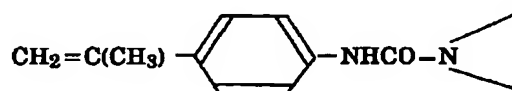
【0 1 6 8】

【化 7 4】



【0 1 6 9】

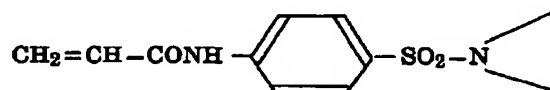
【化 7 5】



40

【0 1 7 0】

【化 7 6】

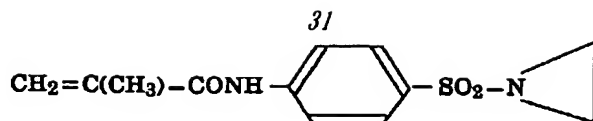


【0 1 7 1】

【化 7 7】

50

(17)



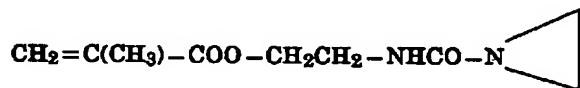
【0172】

【化78】



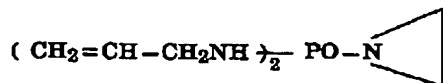
【0173】

【化79】



【0174】

【化80】



【0175】等で表されるアジリジン基含有重合性単量体類；2-ビニル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-4-エチル-2-オキサゾリン、2-ビニル-5-エチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-メチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4-エチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-5-エチル-2-オキサゾリン、2-イソプロペニル-4、5-ジメチル-2-オキサゾリンなどのオキサゾリン基含有重合性単量体類；N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-ヒドロキシブチルアクリルアミド、N-ヒドロキシイソブチルアクリルアミド、N-ヒドロキシ-2-エチルヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシシクロヘキシルアクリルアミド、N-ヒドロキシメチルメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、N-ヒドロキシブチルメタクリルアミド、N-ヒドロキシイソブチルメタクリルアミド、N-ヒドロキシ-2-エチルヘキシルメタクリルアミド、N-ヒドロキシシクロヘキシルメタクリルアミドなどのN-ヒドロキシアルキルアミド基含有重合性単量体類；を挙げることができ、これらの群から選ばれる1種または2種以上を使用することができる。

【0176】また、セグメント(A)を上記したような所望の骨格となすために、必要により使用できる重合性単量体(c)としては、前記単量体(a)ならびに後述するようなセグメント(B)を形成する成分としての上記したようなラジカル重合性高分子量体(b)共重合

32

し得るものであれば特に限定されず、得ようとするセグメント(A)の分子構造に応じて、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-フェニルスチレン、o-クロルスチレン、m-クロルスチレン、p-クロルスチレン等のスチレン系モノマー；アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル等のアクリル酸あるいはメタクリル酸系モノマー；エチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、酢酸ビニル、アクリルニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニルピロリドン等の単量体を1種または2種以上適宜用いることができる。

【0177】一方、セグメント(B)成分の主鎖を構成するためラジカル重合性高分子量体(b)としては、所望の重合鎖、例えば、ポリシロキサン系構造、ポリ(メタ)アクリル系構造、ポリアルキレングリコールなどのポリエーテル系構造、ポリエステル系構造、ポリアルキレン系構造、ポリアミド構造、ポリイミド構造、ポリウレタン構造、フッ素樹脂系構造などの重合鎖の片末端に反応性基を有するものであればよい。

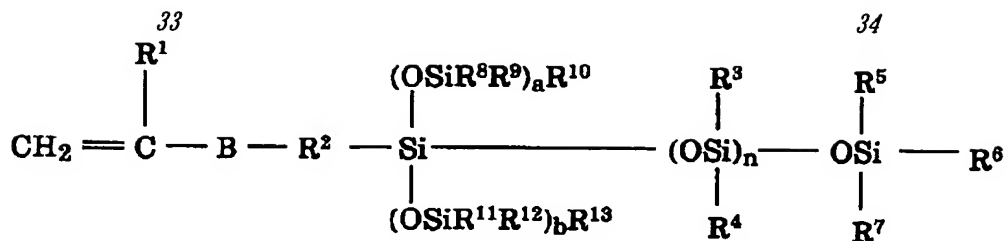
【0178】例えば、セグメント(B)をポリシロキサン系構造を有するものとする場合、当該ポリシロキサン系構造としては、ポリジメチルシロキサン基、部分アルキル基置換のポリジメチルシロキサン基、部分アリール基置換のポリジメチルシロキサン基、トリス(トリアルキルシロキシ)シリルプロピル基等のポリオルガノシロキサンを含有するものなどが例示できる。

【0179】従って、ポリシロキサン系構造を有するラジカル重合性高分子量体(b₁)としては、例えば(メタ)アクリロイル基含有ポリジメチルシロキサン、スチリル基含有ポリジメチルシロキサン(メタ)アクリロイル基含有部分オクチル置換ポリジメチルシロキサン、スチリル基含有部分オクチル置換ポリジメチルシロキサン、スチリル基含有部分フェニル置換ポリジメチルシロキサン、トリス(トリメチルシロキシ)シリルプロピル(メタ)アクリレート等の重合性ポリシロキサン類が挙げられ、これらの中から1種または2種以上を用いることができ、特に以下のものが望ましい。

【0180】

【化81】

(18)

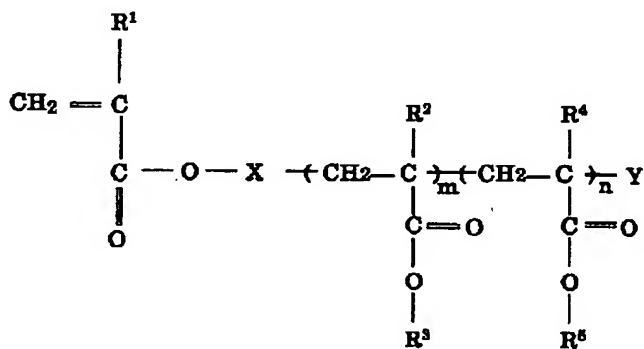
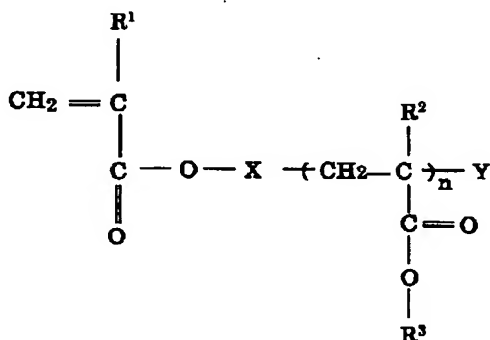


【0181】（ただし、式中、Bは—COO—またはフェニレン基を示し、R¹は水素原子またはメチル基を、R²は炭素数1～6のアルキレン基を、R³～R¹³は同一または異なってアリール基、炭素数1～6のアルキル基または炭素数1～10のアルコキシ基をそれぞれ示し、aおよびbは同一または異なって0～10の整数を、nは0～200の整数をそれぞれ示す。）

同様に、セグメント（B）をポリメタ（アクリル）系構造を有するものとする場合、ラジカル重合性高分子量体（b₂）としては、例えば、以下に示されるようなものが使用され得る。

【0182】

【化82】



【0185】（ただし、式中、R¹、R²、R⁴は同一または異なって水素原子またはメチル基を示し、R³、R⁵は同一または異なって炭素数1～25のアルキル基を示し、Xは任意の連結鎖であり、Yは開始剤末端また

【0183】（ただし、式中、R¹、R²は同一または異なって水素原子またはメチル基を示し、R³は炭素数1～25のアルキル基を示し、Xは任意の連結鎖であり、Yは開始剤末端またはH原子、nは0～500の整数を示す。）

【0184】

【化83】

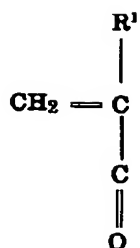
はH原子、m、nはそれぞれ同一または異なって0～500の整数を示す。）

【0186】

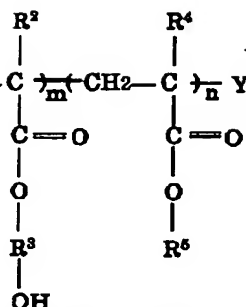
【化84】

(19)

35



36

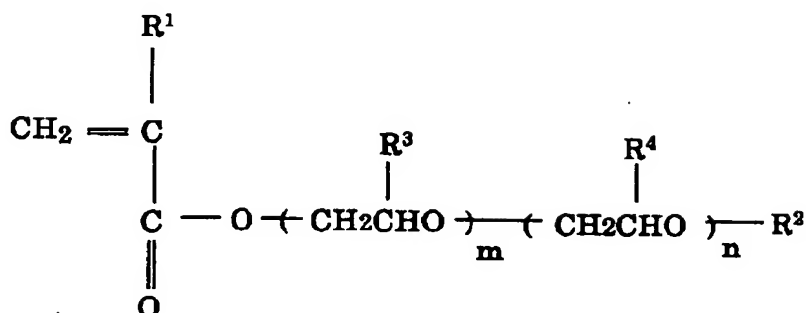
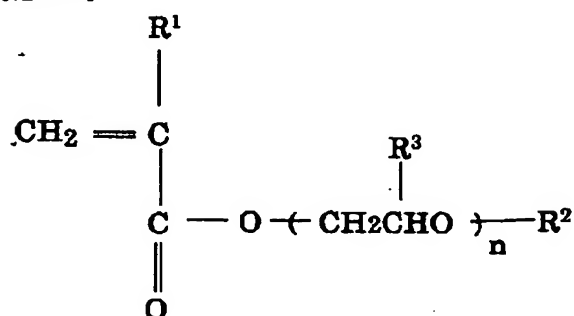


【0187】（ただし、式中、 R^1 、 R^2 は同一または異なって水素原子またはメチル基を示し、 R^3 は炭素数1～25のアルキレン基を示し、 R^4 は炭素数1～25のアルキル基を示し、 X は任意の連結鎖であり、 Y は開始剤末端または H 原子、 n および m は同一または異なって0～500の整数を示す。）

また、セグメント（B）をポリアルキレングリコール系構造を有するものとする場合、ラジカル重合性高分子量体（ b_3 ）としては、例えば、以下に示されるようなものが使用され得る。

【0188】

【化85】



【0191】（ただし、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は同一または異なって水素原子またはメチル基を示し、 n および m は同一または異なって0～500の整数を示す。）

さらに、セグメント（B）をポリスチレン系構造を有するものとする場合、ラジカル重合性高分子量体（ b_4 ）としては、例えば、以下に示されるようなものが使用さ

【0189】（ただし、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 は同一または異なって水素原子またはメチル基を示し、 n は0～500の整数を示す。）

【0190】

【化86】

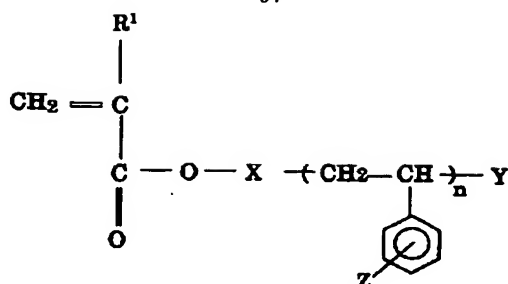
れ得る。

【0192】

【化87】

(20)

37

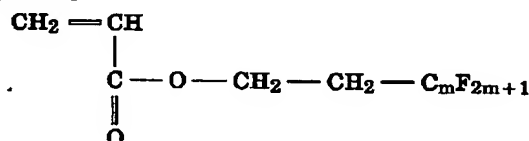


【0193】（ただし、式中、 R^1 は水素原子またはメチル基を示し、 X は任意の連結鎖であり、 Y は開始剤末端または H 原子、 Z は水素原子、ハロゲン置換基または炭素数1～8のアルキル基、 n は0～500の整数を示す。）

なお、上記式群において示す連結鎖 X については、例えば、「マクロモノマーの化学と工業」（山下雄也監修、（株）アイピーシー発行、平成元年9月20日）に詳しく示されており、これに示されているもののいずれを用いることもできる。またフッ素系樹脂構造とする場合、

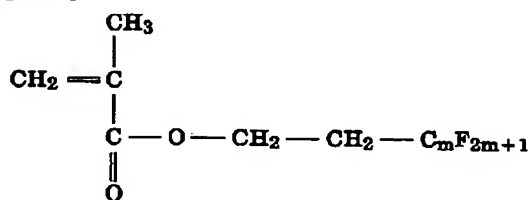
【0194】

【化88】



【0195】

【化89】



【0196】（但し式中 m は、1～25の整数を示す。）等のフッ素系（メタ）アクリルモノマーそのものをセグメント（B）にした形で重合しても良く、さらにはフッ素系（メタ）アクリレートのリビング重合法によって末端停止もしくはラジカル重合の連鎖移動法を用いてマクロモノマー化されたものをセグメント（B）とすることができる。

【0197】上記したようなグラフト型の前駆体重合体を得る際の重合方法としては、公知の重合方法を用いることができる。例えば、塊状重合法、懸濁重合法、乳化重合法、溶液重合法などを挙げることができる。中でも、ラジカル触媒を用いての溶液重合法が好ましい。

【0198】ラジカル触媒としては、通常、ビニル単量体の重合に用いられているものであればいずれも使用できる。代表的なものとしては、2, 2'-アゾビスイソ

38

ブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ系化合物；ベンゾリルパーオキシド、ジ-tert-ブチルパーオキシド、tert-ブチルパーオクトエート、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート等の過酸化物系化合物等が挙げられ、これらは通常単量体100重量部当たり0.2～10重量部、好ましくは0.5～5重量部の範囲内で使用される。また溶剤としては、用いられる単量体、ラジカル重合性高分子量体の種類に応じて適宜選択される。

【0199】このようにして、カーボンブラックに対する反応性基を有するセグメント（A）とセグメント

（B）の主骨格部分とからなるグラフト型の前駆体重合体を得た後、セグメント（B）に不飽和二重結合を有する側鎖ないし延長鎖を導入する方法について説明する。

【0200】ここにおいて前記前駆体重合体におけるセグメント（B）の主骨格部分に設ける活性点（官能基（III））としては、セグメント（A）の有する反応性基（I）に対してカーボンブラックの表面官能基よりも活

性の低いものであれば、特に限定されるものではなく、各種のものをを用いることができる。より具体的には、例えば、上記したようにセグメント（A）の有する反応性基（I）として、エポキシ基、チオエポキシ基、アジリジン基、N-ヒドロキシアシルアミド基、オキサゾリン基などを用い、カーボンブラック表面に存在するカルボキシル基に反応させてグラフト化させようとする態様においては、セグメント（B）の有する官能基（III）としては、カルボキシル基以外のものであればよく、例えば、アルコール性ないしフェノール性の水酸基、アミノ基、イミノ基、チオール基、シラノール基、イソシアネート基等を挙げることができるが、このうち特に好ましくはアルコール性ないしフェノール性の水酸基である。なお、前記ラジカル重合性高分子量体の説明において、好ましいものとして例示した構造式の中には、このような官能性基（III）を具体的に示していないものもあるが、例えば、これらのラジカル重合性高分子量体を重合するのに用いられる単量体の一部にこれらの官能基を有するものを用いれば、容易に所望構造のものとなることは理解されよう。

【0201】一方、このようなセグメント（B）の有する官能基（III）に対する反応性基（IV）と不飽和二重結合（反応性基（II））を分子内に有する化合物（d）としては、特に限定されるものではないが、片末端に不飽和二重結合（反応性基（II））を有し、他方の末端にセグメント（B）における活性点（官能基（III））と反応性を有する反応性基（IV）を有する、両末端の反応性が異なる化合物（ヘテロファンクショナルな化合物）が好ましい。なお、前記した重合性単量体（a）も同様にヘテロファンクショナルな化合物であるが、この化合物（d）としては、少なくとも前記重合性単量体（a）と

(21)

39

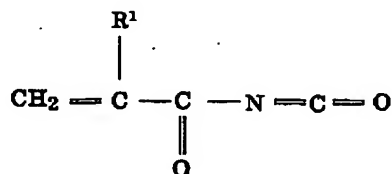
は、別種の反応性基を有するものとする必要がある。

【0202】この化合物(d)の有する反応性基(IV)としては、セグメント(B)における活性点(官能基(III))と反応性を有するものである限り、特に限定されるものではないが、イソシアネート基であることが望ましい。反応性基としてイソシアネート基を有する化合物を使用すれば、前記したセグメント(B)の官能基(III)として、アルコール性ないしフェノール性の水酸基、アミノ基、イミノ基、チオール基、シラノール基などを用いることができ、かつ、適当な条件を選択することにより、このセグメント(B)における官能基(III)とセグメント(A)に導入されたエポキシ基、チオエポキシ基、アジリジン基およびオキサゾリン基などの反応性基(I)との反応、および当該イソシアネート基とセグメント(A)に導入された反応性基(I)との反応を生じるさせることなく、容易にセグメント(B)の官能基(III)にイソシアネート基を反応させて結合させ、セグメント(B)に化合物(d)の有する不飽和二重結合を導入することができるためである。特にセグメント(B)の官能基(III)がアルコール性ないしフェノール性の水酸基であると、このイソシアネート基との間で良好な求核反応が生起し、ウレタン結合を形成することができるために好ましい。

【0203】反応基としてイソシアネート基を片末端に有し、他方の末端に不飽和二重結合を有する、化合物(d)として特に好ましいイソシアネート基含有不飽和化合物(d₁)としては、(メタ)アクリロイルイソシアネート、イソシアネートアルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートなどの水酸基含有(メタ)アクリレートとポリイソシアネート化合物との部分反応物、(メタ)アクリル残基を有するポリオールとポリイソシアネート化合物とを反応させて得られるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーなどといったものが例示できるが、このうち特に、以下に示すような構造式を有する(メタ)アクリロイルイソシアネート、イソシアネートアルキル(メタ)アクリレートなどが望ましい。

【0204】

【化90】

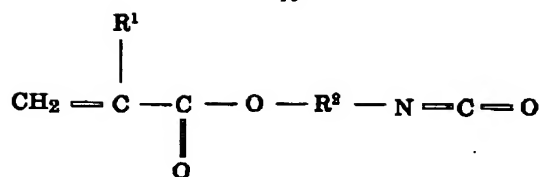


【0205】(ただし、式中R¹は水素原子またはメチル基である。)

【0206】

【化91】

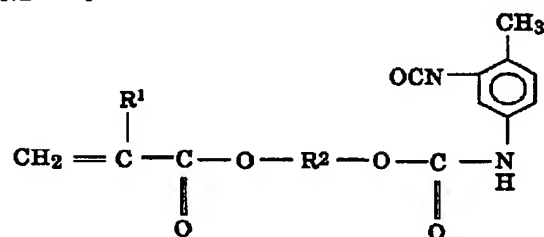
40



【0207】(ただし、式中R¹は水素原子またはメチル基を示し、R²は炭素数1~10のアルキレン基である。)

【0208】

【化92】



【0209】(ただし、式中R¹は水素原子またはメチル基を示し、R²は炭素数1~10のアルキレン基である。)

化合物(d)として上記したようなイソシアネート基含有不飽和化合物(d₁)を用い、セグメント(B)に官能基(III)としてアルコール性ないしフェノール性の水酸基を有する前駆体重合体と反応させ、前駆体重合体のセグメント(B)に不飽和二重結合を導入する場合、化合物(d)の添加量は、前駆体重合体のセグメント(B)が有する水酸基1当量に対して、イソシアネート基が0.01~1当量、より好ましくは0.3~1.0当量の割合となるように調整する必要がある。すなわち、水酸基1当量に対してイソシアネート基が0.01当量未満の割合であると、有効量の不飽和二重結合をセグメント(B)に導入することができず、一方、水酸基1当量に対してイソシアネート基が1当量を越える割合であると、精製したウレタン結合にさらにイソシアネート基が反応してアロハネート結合を生じ所望の構造が得られず、また未反応のイソシアネート基含有不飽和化合物が残留してしまうため、いずれも好ましくない。また反応条件としては、あまり高温条件であると、イソシアネート基含有不飽和化合物の不飽和二重結合に重合反応が生じゲル化したり、イソシアネート基が前駆体重合体のセグメント(A)が有するエポキシ基などとも反応する不具合が生じるため、20~100℃で1~5時間といった条件が望ましい。なお、反応時における上記したような重合反応を抑制するために重合防止剤を用いることも可能である。なお、これらの反応に触媒を用いることは後の物性に悪影響を及ぼさない限り可能であり、グラフト化反応が高温長時間となり問題が生じる場合、通常用いられるウレタン化触媒を使用し、これらの問題を回避しても良い。

(22)

41

【0210】本発明で用いることのできるグラフト型重合体を得る別の方法としては、例えば、カーボンブラックに対する反応性基(I)を有する化合物(e)を、該化合物と反応し得る基をセグメント(A)に有しかつこのセグメント(A)にセグメント(B)がグラフトしてなる第1前駆体重合体に反応させて該反応性基を該第1前駆体重合体中に導入し、上記したような最終的な前駆体(カーボンブラックに対する反応性基を有するセグメント(A)とセグメント(B)の主骨格部分とからなるグラフト型の前駆体重合体)とし、その後上記と同様にしてセグメント(B)に、不飽和二重結合を有する側鎖ないし延長鎖を導入する方法を挙げることができる。

【0211】上記化合物(e)としては、例えば、カーボンブラックに対する前記の反応性基(I)の1種を分子内に2個以上有する化合物、カーボンブラックに対する前記の反応性基(I)の2種以上を分子内に有する化合物、カーボンブラックに対する前記の反応性基(I)の1種以上と前記の反応性基(I)以外の官能基とを分子内に有する化合物等を挙げることができる。

【0212】ただし、上記の官能基とはエポキシ基、チオエポキシ基、アジリジン基、N-ヒドロキシアルキルアミド基およびオキサゾリン基以外のものであって、かつ、前記の第1前駆体重合体のセグメント(A)の有する当該反応し得る基と反応し得るものである。第1前駆体重合体のセグメント(A)の有する反応し得る基としては例えばイソシアネート基、アミノ基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、ビニル基等を挙げることができるが、上記したセグメント(B)の有する官能基とは別種のものである必要がある。

【0213】なお、前記第1前駆体重合体に対して、先にセグメント(B)への不飽和二重結合の導入を行ない、その後セグメント(A)へのカーボンブラックに対する反応性基(I)の導入を行なうことも可能である。

【0214】またブロック型の重合体を得る方法としては、例えばアニオンリビング重合法、カチオンリビング重合法、イニファータ法等が知られており、さらに、他の方法としては、セグメント(A)またはセグメント

(B)の単量体をラジカル重合する際に、チオールカルボン酸、あるいは2-アセチルチオエチルチオール、10-アセチルチオデカンチオール等の分子内にチオエステルとチオール基とを含有する化合物を共存させて重合して得られた重合体を水酸化ナトリウムやアンモニア等のアルカリで処理して、片末端にチオール基を有する重合体とし、得られた片末端にチオール基を有する重合体の存在下でもう一方のセグメントの単量体成分をラジカル重合する方法が知られている。

【0215】従って、本発明に係るブロック共重合体を得るには、上記したような公知の方法を適宜変更し、前記グラフト共重合体を得る場合と同様に、セグメント

42

(A)の重合性単量体として少なくともその一部に前記したような反応性基(I)を有する重合性単量体(a)を用いて、ブロック共重合体の重合の際にセグメント

(A)に反応性基(I)を導入するか、あるいはブロック共重合体の重合後に、このような反応性基(I)をセグメント(A)に導入すればよい。これらのブロック共重合体の場合におけるセグメント(B)への不飽和二重結合の導入についても、前記グラフト共重合体の場合と同様の手法を用いることができる。

【0216】この理解のために、ほんの一例を述べると、アニオンリビング法による合成方法として、4-ビニルベンジルリチウムを用い、テトラヒドロフラン中窒素気流中にスチレンを加え、重合した後、低温下でメタクリル酸メチルを重合させることによりA-Bブロック(スチレン-メタクリル酸メチル)共重合体を得、その後セグメント(A)の開始末端のビニル基を3-クロロ過安息香酸を使ってエポキシサイド基に変換することによってセグメント(A)にカーボンブラックと反応性を有する反応性基(I)を導入することができる。あるいは、4-ビニルベンジルリチウムを用い、テトラヒドロフラン中窒素気流中にスチレンを加え、重合して、セグメント(A)部分を得た後、反応系にグリシジルメタクリレートを追加してセグメント(A)に反応性基(I)を有するセグメントを結合させ、さらにその後、低温下でメタクリル酸メチルを重合させることによりといった手法を採ることもできる。

【0217】このようにして得られるグラフトないしはブロック型重合体の分子量については特に制限されないが、カーボンブラックに対するグラフト化の効果や、カーボンブラックとの反応時の作業性を考慮すると上記分子量は平均分子量1000~1000000の範囲とすることが好ましく、より好ましくは5000~100000の範囲である。

【0218】また、グラフトないしはブロック型重合体におけるセグメント(A)およびセグメント(B)の分子量としても特に制限されるものではなく、これらのセグメントを構成する重合鎖の種類等によっても左右されるが、カーボンブラックに対するグラフト効率の面からするとセグメント(A)は平均分子量300~100000の範囲、より好ましくは5000~50000の範囲とすることが好ましく、またカーボンブラックに付与しようとする分散性改質効果の面からするとセグメント(B)は平均分子量500~100000の範囲、より好ましくは1000~50000の範囲とすることが好ましい。さらに、グラフトないしはブロック型重合体のセグメント(A)が有する反応性基(I)の数としても特に限定されるものではないが、重合体1分子当たり平均して50~1、より好ましくは20~1程度、またセグメント(B)が有する不飽和二重結合、ないし目的媒体のマトリックスと反応し得る基(II)の数としても特に

限定されるものではないが、重合体1分子当り平均して20~1、より好ましくは10~1程度有することが望まれる。なお、重合体1分子当りの二重結合等の基(I I)の数そのものは、得られる反応性カーボンブラックグラフトポリマーが配合される硬化性組成物などの媒体との関係(例えば、感度、反射特性など)から適宜決定されるものである。例えば、後述するような黒色光硬化性組成物において、光硬化性モノマーの添加量を少なくしたい場合、反応性カーボンブラックグラフトポリマーの有する二重結合数を増加させることにより感度の維持に努めることができる。

【0219】第1の態様において、上記したようなグラフトないしブロック型の重合体のカーボンブラックへのグラフト化は、得られる反応性カーボンブラックグラフトポリマーを分散性させようとする前記目的媒体若しくはこれに近い性状を有する媒体からなる分散媒液の存在下で行なわれる。すなわち、この分散媒液は、当該重合体のセグメント(B)に対し高い親和性ないし相溶性を有しセグメント(A)に対しては親和性ないし相溶性の低いものである。

【0220】従って使用される分散媒液は、当該重合体におけるセグメント(A)とセグメント(B)の組合せに応じて、適宜選択される。

【0221】例えば、重合体におけるセグメント(A)がポリスチレン系構造を有し、かつセグメント(B)がポリシロキサン構造を有するものである場合、使用される分散媒液としては、ポリジメチルシロキサン、部分オクチル置換ポリジメチルシロキサン、部分フェニル置換ポリジメチルシロキサン、フルオロシリコーンオイル等のシリコーンオイルなどが好ましい。

【0222】また例えば、重合体におけるセグメント(A)がポリスチレン系構造を有し、かつセグメント(B)が例えばポリメチルメタクリレートなどの疎水性(メタ)アクリル系構造を有するものである場合、使用される分散媒液としては、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；ピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの非プロトン性極性溶剤などが好ましい。

【0223】また例えば、重合体におけるセグメント(A)がポリスチレン系構造を有し、かつセグメント(B)が例えばメチルメタクリレート-ヒドロキシメチルメタクリレートコポリマーなどの親水性(メタ)アクリル系構造を有するものである場合、使用される分散媒液としては、水、水-アルコール混液、メチルアルコール、エチルアルコールなどのアルコール類；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブのエステル類；アセトンなどのケトン類；ピロリドン、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどが好

ましい。

【0224】また例えば、重合体におけるセグメント(A)がポリスチレン系構造を有し、かつセグメント(B)が例えばポリアルキレングリコール系構造を有するものである場合、使用される分散媒液としては、水、水-アルコール混液、メチルアルコール、エチルアルコールなどのアルコール類；エチレングリコール、ジエチレングリコールなどのグリコール類、グリセリンなどの多価アルコール類などが好ましい。

【0225】このような分散媒液存在下によるカーボンブラックと前記重合体のグラフト化においては、さらに該重合体に該当しないポリマー、重合性単量体等の他の物質を存在させることもできる。

【0226】このグラフト化は、例えば、50~150℃、好ましくは70~140℃の温度下に、0.5~10時間、好ましくは1~5時間攪拌混合することにより行なわれる。反応温度が50℃未満の場合にはグラフト化が進行しないことがあり好ましくない。150℃を越える場合は、セグメント(B)の有する不飽和二重結合が消失したりすることがあり、好ましくない。

【0227】反応の手順としては、カーボンブラックおよび重合体と、前記分散媒体を反応装置に仕込み、加熱下に混合すればよい。

【0228】反応装置としては、通常の攪拌に用いられる攪拌槽や混練に用いられるボールミル、ミキサー、ニーダー等の混練機を用いることができるが、特に望ましくは、被処理流体を内部に収容するためのベッセル、このベッセル内部において回転する攪拌子、ベッセル内部に収容された被処理流体を加熱するための加熱装置、および、ベッセル内部に収容された複数の粒状分散媒体を有してなる湿式分散処理装置である。攪拌子とビーズ等の粒状分散媒体を併用して攪拌ないし解砕を行なう湿式分散処理装置ないし湿式粉碎処理装置は、公知のものとして数多く知られているが、本発明においては、このような処理装置に、被処理流体を加熱するための加熱装置を付加するという装置構成として用いるものである。このような構成の装置を用いれば、極めて高効率で、かつ十分に小さな粒径を有する(即ち、二次凝集状態から良好に解砕されたカーボンブラックに重合体がグラフト化する。)カーボンブラックグラフトポリマーを得ることができる。

【0229】このようなグラフト化におけるカーボンブラックと前記重合体との配合割合は、使用される前記重合体の種類、得ようとする製品の用途等に応じて左右されるものであるため、一概には規定できないが、カーボンブラック100重量部に対し、前記重合体1~1000重量部、より好ましくは2~500重量部程度とすることが望ましい。すなわち、重合体が1重量部未満であると、カーボンブラックの表面性状を十分に改質することが困難となる虞れがあり、一方1000重量部を越え

(24)

45

ると、カーボンブラックに結合する重合体の量が多くなり、経済的でないのみならず、本来的に要求されるカーボンブラックの特性を損なう虞れがあるためある。

【0230】次に第2の態様に係る反応性カーボンブラックグラフトポリマーの製造方法について説明する。

【0231】当該第2の態様に係る製造方法は、上記に詳述した第1の態様に係る製造方法と、カーボンブラックに対する重合体部分のグラフト化と、重合体のセグメント(A)および/またはセグメント(B)への不飽和
10 二重結合等の反応性基(II)の導入工程との順序を逆にした以外は、基本的にはほぼ同様のものである。すなわち、第2の態様に係る製造方法においては、上記したと同様にして、カーボンブラックに対する反応性基(I)を有するセグメント(A)とセグメント(B)の主骨格部分とからなるブロック型ないしグラフト型の前駆体重合体を得た後、この前駆体重合体を、目的媒体若しくはこれに近い性状を有する媒体からなる分散媒液の存在下で、カーボンブラックにグラフト化させ、その後カーボンブラックにグラフト化された前駆体重合体に前記した
20 ような反応性基(II)を導入するものである。

【0232】なお、この場合、該前駆体重合体としては、セグメント(A)にカーボンブラック表面の官能基と反応性を有する基(I)を有し、かつカーボンブラック表面の官能基とは実質的に反応性を有しない官能基(III)をセグメント(A)および/またはセグメント(B)に有する構造のものとしておき、この前駆体重合体をカーボンブラックにグラフト化させた後、前駆体重合体の有する官能基(III)と反応し得る反応性基(I
V)と目的媒体のマトリックスと反応性を有する基(I
I)をもつ化合物(d)を、前記前駆体重合体をグラフト化させたカーボンブラックに反応させて、前駆体重合体に前記基(II)を導入する方法を採択することが望ましい(なお、前記第1の態様では、官能基(III)は、
30 反応性基(II)の重合体への導入のために、カーボンブラックと重合体とのグラフト化の前に実質的に消費されるものであるゆえ、該官能基(III)は、前記したように、セグメント(A)の有する反応性基(I)に対してカーボンブラックの表面官能基よりも活性の低いものであることが重要であるが、この第2の態様の場合、カーボンブラックと前駆体重合体とのグラフト化後においても、該官能基(III)が実質的に消費されずに残っている必要があるため、該官能基(III)がカーボンブラック表面の官能基とは実質的に反応性を有しないという点
40 がより重要である。)

【0233】例えば、上記した第1の態様の方法の説明において例示したと同様にセグメント(B)にのみ反応性基(II)としての不飽和二重結合基を導入する場合においては、カーボンブラックに対する反応性基(I)を有するセグメント(A)とセグメント(B)の主骨格部分とからなるブロック型ないしグラフト型の前駆体重
50 合体を得た後、この前駆体重合体をカーボンブラックにグラフト化させ、その後カーボンブラックにグラフト化された前駆体重合体に、前記したように化合物(d)などを用いて不飽和二重結合を導入すればよい。

46

【0234】この方法によれば、グラフト化に際してセグメント(B)が不飽和二重結合を有していないために、セグメント(A)の有する反応性基(I)としてエポキシ基などを使用した場合におけるように、グラフト化に比較的高温長時間の反応条件を有するような場合であつても、前記第1の態様の方法におけるようにグラフト化時における不飽和二重結合の消失の問題が生じず、また不飽和二重結合の導入に際しては、セグメント

(A)の有する反応性基(I)が既にカーボンブラックとの結合に消費されているために、化合物(d)の有するイソシアネート基などの反応性基とセグメント(A)の有する反応性基(I)との反応といった問題も生じない点で有利である。また、エポキシ基がカーボンブラックと反応し、エポキシ環が開環した後に生じる水酸基についても同様にイソシアネート基が付加する可能性があるが、開環してできた水酸基はカーボンブラック表面近傍に存在するため、媒質中に伸びるセグメント(B)に付与した水酸基との反応が優先されるものである。なお、話は前後するが、前記第1の態様の方法においては、セグメント(A)の有する反応性基(I)として、オキサゾリン基、アジリジン基など比較的低温条件においても、カーボンブラックの表面官能基と反応するものの、前記したようなグラフト化時における不飽和二重結合の消失の虞れが少なくなるために好ましい。

【0235】この第2の態様における前駆体重合体のカーボンブラックに対するグラフト化は、上記したように前記第1の態様における場合よりも比較的制限がなく、例えば、100～250℃、好ましくは140～200℃の温度下に、0.2～5時間、好ましくは0.5～3時間攪拌混合することにより行い得る。またグラフト化された前駆体重合体のセグメント(B)への化合物

(d)を用いての不飽和二重結合の導入条件も、比較的制限がなく、例えば、10～100℃で0.5～5時間といったものとすることができる。これら以外の点については、前記第1の態様におけるものとほぼ同様であるため説明を省略する。

【0236】次に第3の態様に係る反応性カーボンブラックグラフトポリマーの製造方法について説明する。

【0237】当該第3の態様に係る製造方法は、上記に詳述した第1の態様に係る製造方法と、基本的にはほぼ同様のものであるが、前記したようなグラフトないしブロック型重合体における、カーボンブラック表面の官能基と反応し得る反応性基(I)を有するセグメント

(A)を、目的媒体に対し親和性の高いセグメント

(B)よりもカーボンブラックに対する親和性の高いものとして分子設計したものをを用い、カーボンブラックに

(25)

47

グラフト化させるものである。

【0238】従って、グラフト化反応系において、比較的任意（セグメント（A）の方に極端に高い親和性を示す分散媒液以外）の分散媒体の下、あるいはこのような分散媒体を不在下においても、この重合体のセグメント（A）がカーボンブラック側に配向するため、当該セグメント（A）に存在する反応性基（I）がカーボンブラック表面により有効にグラフト化され、上記第1発明の場合と同様に優れた特性を有する反応性カーボンブラックグラフトポリマーが得られるものである。

【0239】用いられるグラフトないしブロック型重合体における反応性基（I）を有する（A）セグメントは、そのセグメント鎖構造上でカーボンブラックに対し親和性の高いものとする必要がある。なお、ここでいう高い親和性とは、あくまで他方の（B）セグメントとの対比による相対的なものであるため、（B）セグメントの構成いかんによって、（A）セグメントは各種の構成とすることができ、一概には特定できない。しかしながら、前記（A）セグメントは、その主鎖が炭素-炭素結合を主とするもの、より好ましくは、例えばベンゼン環、ナフタレン環、インデン環などのような芳香環を主鎖に含むもので、かつ前記したような反応性基（I）を分子内に有するものとし、一方、前記（B）セグメントは、（A）セグメントよりも炭素-炭素結合の少ない、特に芳香環の少ない骨格構造、例えばポリシロキサン構造、あるいはエーテル結合、エステル結合等の炭素-炭素結合以外の結合を多く含むものとするのが望ましい。

【0240】ただ、（A）セグメントが実質的に高度の縮合多環構造のみで構成されてしまうと（A）セグメントの剛直性が極端に高まることとなり、カーボンブラックへのグラフト時にカーボンブラック表面への（A）セグメントの近接が困難な虞れがあるために、適度な線状構造を有することが望ましい。

【0241】上記したように、（A）セグメントの鎖構造は、カーボンブラックに付与しようとする分散性の面から選択される（B）セグメントの鎖構造、例えば、前記したように、ポリシロキサン系構造、ポリ（メタ）アクリル系構造、ポリアルキレングリコールなどのポリエーテル系構造、ポリエステル系構造、ポリアルキレン系構造、ポリアミド構造、ポリイミド構造、ポリウレタン構造などを有する重合鎖に応じて決定され、これよりもカーボンブラックに対し親和性の高いものとされればよく、特に限定されるものではないが、一般には、ビニル系ポリマー、特に、芳香環を有するビニル系単量体成分を50モル%以上、より好ましくは、60モル%以上含むかつ反応性基を有するビニル系ポリマーであることが、望ましく、さらに経済性等を考慮すると特に、スチレン系単量体および（メタ）アクリル系単量体を主とする単独ないし共重合ポリマー、特にスチレン系単量体成

48

分を50モル%以上、さらには60モル%以上含む（上記反応性基を有する）重合鎖である。なお、セグメント（B）がポリシロキサン系重合鎖などである場合、前記セグメント（A）として使用可能な重合鎖の種類は比較的多いが、セグメント（B）が、例えば、ポリ（メタ）アクリル系構造などのビニル系構造となると、前記セグメント（A）を構成できる重合鎖としては、かなり限定され、ポリスチレン系構造、（メタ）アクリル-スチレン共重合系構造などのみとなる。

10 【0242】第3の態様に係る製造方法において、カーボンブラックと上記重合体とのグラフト化は、これらの成分を、上記重合体のセグメント（A）の方に極端に高い親和性を示さない限り、任意の分散媒液の存在下に、あるいはこのような分散媒液を存在させずに攪拌混合、あるいは熔融混練することで行なわれる。

【0243】使用可能な分散媒液としては、当該重合体のセグメント（A）の構成によっても左右されるが、例えば、水、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコール類；流動パラフィン、デカン、デセン、メチルナフタレン、デカリン、ケロシン、ジフェニルメタン、トルエン、ジメチルベンゼン、エチルベンゼン、ジエチルベンゼン、プロピルベンゼン、シクロヘキサン、部分水添されたトリフェニル等の炭化水素；ポリジメチルシロキサン、部分オクチル置換ポリジメチルシロキサン、部分フェニル置換ポリジメチルシロキサン、フルオロシリコーンオイル等のシリコーンオイル；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、プロモベンゼン、クロロビフェニル、クロロジフェニルメタン等のハロゲン化炭化水素；ダイフロイル（ダイキン工業株式会社製）、デムナム（ダイキン工業株式会社製）の等のフッ化物；安息香酸エチル、安息香酸オクチル、フタル酸ジオクチル、トリメリット酸トリオクチル、セバシン酸ジブチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ドデシル等のエステル化合物等を挙げることができる。

【0244】グラフト化処理時におけるその他の条件については、上記第1の態様の場合と同様であり、また得られる反応性カーボンブラックグラフトポリマーの特性等も同様である。

【0245】また本発明の第4の態様に係る製造方法は、前記第2の態様におけると同様に、カーボンブラックに対する反応性基（I）を有するセグメント（A）とセグメント（B）の主骨格部分とからなるブロック型ないしグラフト型の前駆体重合体を得た後、この前駆体重合体をカーボンブラックにグラフト化させ、その後カーボンブラックにグラフト化された前駆体重合体に、不飽和二重結合等の反応性基（II）を導入するものであり、かつ前記第3の態様におけると同様に、ブロック型ないしグラフト型の重合体（前駆体重合体）におけるカーボ

(26)

49

ンブラック表面の官能基と反応し得る反応性基 (I) を有するセグメント (A) を、セグメント (B) よりもカーボンブラックに対する親和性の高いものとして分子設計したものを用い、カーボンブラックにグラフト化させるものである。なお、この第4の態様に係る方法における各種条件としては、前記第3の態様に係る製造方法における条件とほぼ同様のものであるが、前記第2の態様に係る製造方法における場合と同様に、グラフト化時および不飽和二重結合等の官能基 (II) 導入時の反応温度条件としては、第3の態様に係る製造方法におけるものと比較して比較的広範なものとすることができる。

【0246】以上、本発明に係る反応性カーボンブラックグラフトポリマーに関し、グラフトないしブロック型重合体のセグメント (A) がカーボンブラックと反応性を有する基 (I) をもち、セグメント (B) に目的媒体のマトリックスと反応性を有する基 (II) として不飽和二重結合基を有する場合を中心として本発明を説明してきたが、それ以外の例について述べる。

【0247】例えば、基 (II) が、カルボキシル基の場合、予めカーボンブラック表面のカルボキシル基と反応せしめるための、カーボンブラックとの反応性を有する基 (I) をもつ重合体中にカルボキシル基を導入することは、ゲル化反応など生起してしまう困難がある。

【0248】したがって、①予め水酸基等を基 (III) として導入しておいた重合体とカーボンブラックとを反応せしめた後に酸無水物等を付加せしめ、グラフト化した重合体鎖中の前記水酸基と酸無水物とのハーフエステル化反応により、カルボキシル基を導入する方法や、②保護基でブロックされたものを基 (IV) として導入しておいた重合体とカーボンブラックとを反応せしめた後に、保護基を除去し、カルボキシル基を導入する方法が好適である。

【0249】①の方法において用いられる酸無水物としては無水フタル酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、テトラプロモ無水フタル酸、トリメリット酸等の二塩基酸無水物、脂肪酸あるいは芳香族四カルボン酸二無水物等の四塩基酸二無水物等が挙げられこれらの1種または2種以上を使用することができる。

【0250】酸無水物の使用量は、カーボンブラックにグラフト化させた重合体中の水酸基1化学当量あたり、0.1~1.1化学当量が適しており、反応条件は希釈剤の存在下あるいは非存在下でハイドロキノンや酸素等の重合禁止剤の存在下あるいは非存在下で50~130℃で反応させることができる。この水酸基と酸無水物のハーフエステル化反応に際し、一般的な文献、例えば新実験化学講座14、「有機化合物の合成と反応 (I

50

I)」、丸善株式会社発行、昭和52年12月20日発行、第1014頁に記載されている様な触媒を用いることができる。触媒としては酸触媒、塩基性触媒、金属無機塩等が挙げられる。酸触媒としては、硫酸、p-トルエンスルホン酸等またはこれらの併用系が挙げられる。塩基性触媒としては、第3級アミン、例えばトリエチルアミン、トリエチレンジアミン、N-ペンタメチルエチレントリアミン、N, N-ジメチルベンジルアミン、N, N-ジメチルウラルアミン、N, N, N', N'-テトラメチルプロピレンジアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N, N'-メチルピペラジン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、4-ピロリジノピリジン、1, 8-ジアザビシクロ [5, 4, 0] -7-ウンデセン (DBU) 等またはこれらの併用系が挙げられる。金属無機塩としては、例えばリチウム、ジルコニウム、カリウム、ナトリウム、スズ、亜鉛、鉛等の金属の塩化物や酢酸ナトリウム等またはこれらの併用系が挙げられる。

【0251】一方、②の方法におけるカルボキシル基に対する保護基としては、各種のものが知られているが、例えば、テトラヒドロピラニル基などを用いることが可能である。保護基の除去の後、アクリル酸またはメタクリル酸を生じるブロックされたモノマーの例としては、トリメチルシリルメタクリレート、トリメチルシリルアクリレート、1-ブトキシエチルアクリレート、1-エトキシエチルアクリレート、2-テトラヒドロピラニルアクリレート、t-ブチルメタクリレートおよび2-テトラヒドロピラニルメタクリレートなどが例示できる。

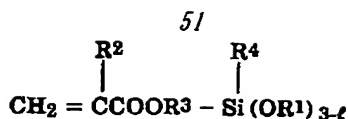
【0252】また基 (II) が、水酸基である場合は、セグメント (A) ないしセグメント (B) を構成するモノマーとして、例えば、アクリル酸ヒドロキシメチル、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、アクリル酸ヒドロキシ2-エチルヘキシル、メタクリル酸ヒドロキシメチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシ2-エチルヘキシル等のアクリル酸あるいはメタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル系モノマー；ヒドロキシアクリルアミド、ヒドロキシメタクリルアミド等ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート等を少なくともその一部に用いることで重合体に当該水酸基を導入することが可能である。

【0253】また基 (II) が、アルコキシシリル基である場合は、例えば、セグメント (A) を構成するモノマーとして、以下に示すような一般式で表わされるようなものを少なくともその一部に用いることで重合体にアルコキシシリル基を導入することが可能である。

【0254】

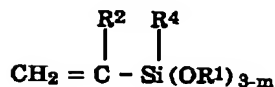
【化93】

(27)



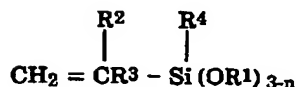
【0255】

【化94】



【0256】

【化95】



【0257】（但し、上記式中、 R^1 は水素原子または $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$ の置換されていても良いアルキル基、 R^2 は水素原子またはメチル基、 R^3 は二価の有機基、 R^4 は水素原子またはアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アシル基から選ばれてなる置換されていても良い基であり、 l 、 m 、 n は互いに独立に0または1であり、1分子中の複数の R^1 は互いに同一であつても異なつていても良い。）

上記一般式で示されるアルコキシシリル基含有モノマーの具体例としては、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、メタクリロキシエトキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルフェニルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、1-ヘキセニルトリメトキシシラン、1-オクテニルトリメトキシシラン、ビニロキシプロピルトリメトキシシラン、3-ビニルフェニルトリメトキシシラン、3-(ビニルベンジルアミノプロピル)トリメトキシシラン等がある。なお、セグメント(B)にアルコキシシラン基を導入する場合には、例えば、前記したようなポリシロキサン系構造を有するラジカル重合性高分子量体(b_1)がアルコキシシリル基(保護基によりブロッキングされているものが好ましい。)を用いるといった手法が用いられ得る。

【0258】このようにして得られる本発明に係る反応性カーボンブラックグラフトポリマーの平均粒子径は0.001~0.5 μm 、特に0.005~0.2 μm の範囲内であることが好ましい。平均粒子径が0.001 μm 未満のカーボンブラックグラフトポリマーは、原料となるカーボンブラックが容易に得られないため産業上意義が小さい。また平均粒子径が0.5 μm を越える場合、十分な分散性が得られないことがある。

52

【0259】本発明の反応性カーボンブラックグラフトポリマーは、カーボンブラック部分と重合体部分の割合が、前者100重量部に対し後者1~1000重量部、特に5~500重量部であることが好ましい。後者が1重量部未満の場合、得られたカーボンブラックグラフトポリマー同士が凝集して、目的媒体中で十分な分散性が得られない、さらには電気絶縁性、光重合阻害性が改善されないなどという問題が起こることがある。また後者が1000重量部を越える場合は、必要以上に重合体部分がグラフト化されていることになり、着色性、遮光性などといったカーボンブラック本来の特性を発揮できない虞れがある。

【0260】上記したような第1ないし第4の態様の方法で得られた反応性カーボンブラックグラフトポリマーは、種々の物質、例えば有機高分子、水、有機溶剤等への分散性が著しく優れており、また一般に電気絶縁性が高くなることに加え、数多くの特性を有することとなる。

【0261】第1にセグメント(A)および/またはセグメント(B)が不飽和二重結合等の反応性基(II)を有することで、光硬化性樹脂組成物、熱硬化性樹脂組成物などといった各種の媒体に添加した場合、反応性カーボンブラックグラフトポリマーが、当該媒体の硬化反応に寄与することができるために、カーボンブラックグラフトポリマーの添加量を増やしても、短時間で十分な硬化反応が進行し、かつ得られる硬化皮膜ないし硬化物における硬度、カーボンブラックの分散安定性が優れたものとなる。

【0262】なお、この点について、本発明の反応性カーボンブラックグラフトポリマーが、シランカップリング剤に類似する効果を有すると先に説明したが、一般的に知られるシランカップリング剤とは、詳細にはその作用機序が異なるものであることを説明する。

【0263】すなわち、一般的なシランカップリング剤は、無機質表面の水酸基($\text{M}-\text{OH}$)とシランカップリング剤の $\text{Si}-\text{OR}$ 基(アルコキシシリル基)が加水分解によりオキサン結合($-\text{M}-\text{O}-\text{Si}-$)をつくる一方、シランカップリング剤の一方の有機官能基が、有機質(バインダー)と反応を形成し、有機質と無機質の橋かけを行なうものである。ここで、 $\text{Si}-\text{OR}$ 基(アルコキシシリル基)は、無機質のゼータ電位が正なるものには反応し易く、カーボンブラックのようなどちらかといえば負に帯電しているものの適用には不利であることや、カーボンブラックのカルボキシル基とアルコキシシリル基とのエステル交換反応は生成系の $-\text{COO}-\text{Si}-$ なる結合が非常に不安定で実質上、反応は困難をきわめる。

【0264】さらには、通常のカップリング剤は、比較的低分子量であるがゆえに、本発明の高分子ブロックないしグラフト体に比較して、分散系の立体安定効果がな

いたため、経時安定性にも問題があると考えられ、本発明に係る反応性カーボンブラックグラフトポリマーを用いる代わりに、カーボンブラックを目的媒体に分散させる際にシランカップリング剤を併用したとしても、同様の効果は期待できないものである。

【0265】第2に、例えば、重合体のセグメント(B)が、ポリシロキサン系構造鎖であった場合、撥水性、離型性、耐熱性、耐候性、柔軟性、低粘性等が優れていることや、低温脆性がないといった特性が、また(メタ)アクリル系鎖であった場合、種々の(メタ)アクリルエステル単量体成分を導入して、特に幅広い親水性-疎水性が、さらに、ポリアルキレングリコール鎖であった場合、親水性、潤滑性、柔軟性、帯電防止等の特性が付与される。

【0266】従って、該反応性カーボンブラックグラフトポリマーを従来公知の熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂の着色剤、充填剤等として利用することが可能である。熱可塑性樹脂に添加した場合、上記特徴を有するトナー、フィルム、繊維等に使用することができる。また、該反応性カーボンブラックグラフトポリマーを熱硬化性樹脂に添加した場合にも同様な特徴を有し、従来カーボンとして問題のあったものの解決を計ることができる。

【0267】また、本発明の反応性カーボンブラックグラフトポリマーの用途としては、被覆組成物がある。被覆組成物に用いるバインダーへ添加して、種々の基体に塗装することにより強固な被膜を形成し得るものが好ましい。このようなバインダー成分は例えば従来より公知の熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂または反応性樹脂であって、用途によりこれらの1種または2種以上の混合物が使用される。

【0268】さらに、例えば、光硬化性樹脂組成物に該反応性カーボンブラックグラフトポリマーを添加することにより、黒色光硬化性樹脂組成物を得ることができ、特にカラーフィルターのブラックマトリックス用に好適に使用することができる。

【0269】本発明に係る反応性カーボンブラックグラフトポリマーは、カーボンブラックの表面官能基と、前記ブロックないしグラフト型の重合体成分におけるセグメント(A)の反応性基(I)とが高い反応性を有するために、該重合体成分が高い効率でカーボンブラック表面にグラフト化されたものである。このため、カーボンブラックの表面に存在するキノン基、フェノール性水酸基などの重合阻害性官能基が被覆され、光硬化性樹脂組成物の光硬化遅延が抑制される。また得られるグラフトカーボンブラックは、前記重合体におけるセグメント

(B)が外側に配向するために、種々の物質との親和性が改良されており、各種光硬化性樹脂組成物への分散性が優れており、さらに良好な潤滑性を有するために、光硬化性樹脂組成物へ分散させた際に適度な粘度を発揮することとなる。加えて、前記重合体部分、より好ましく

はセグメント(B)に反応性基(II)として不飽和二重結合が存在するため光重合ないし光架橋反応にも寄与することとなり、UV塗料、UVインキ、カラーフィルター用光硬化性樹脂組成物などにおける着色剤として好適に使用できるものである。

【0270】このようなカーボンブラックグラフトポリマーを着色剤ないし遮光剤として配合する光硬化性樹脂組成物としては、従来このような分野において用いられる種々の組成と同様のものを用いることができ、光架橋又は光重合可能なモノマー、オリゴマーおよび/またはブレポリマーを含有し得る。また光硬化性樹脂組成物は、親油性および/または親水性のいずれであってもよく、前記したカーボンブラックグラフトポリマーの合成に用いられたブロックないしグラフト型の重合体におけるセグメント(B)の性質を光硬化性樹脂組成物の性質と相応するものとするにより、カーボンブラックの良好な分散性が得られる。

【0271】モノマーとしては、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールメタアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールメタアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタアクリレート、ネオペンチルグリコールアクリレート、ネオペンチルグリコールメタアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、 β -ヒドロキシアルキルアクリレート、 β -ヒドロキシアルキルメタアクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、メラミンアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ステアリルアクリレート、ラウリルアクリレート、テトラヒドロキシアクリレート、テトラヒドロキシメタアクリレート、アミノアルキルアクリレート、アミノアルキルメタアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタアクリレート、1,5-ペンタジオールジアクリレート、イソボルニルアクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールジメタアクリレート、グリセロールアクロキシジメタアクリレート、エチルカルビトールアクリレート、メチルトリグリコールアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、N-ビニル-2-ピロリドン、アクリルアמיד、N-メチロールアクリルアמיד、N-n-ブトキシメチルアクリルアמיד、N-(1,1-ジメチル-3-オキソブチル)アクリルアמיד及びイタコン酸等のエチレン性不飽和化合物を使用することができる。

(29)

55

【0272】またオリゴマーないしプレポリマーとしては、例えば、ポリオールの活性水素原子をアクリロイル基またはメタアクリロイル基で置換したポリエステル及び不飽和ポリエステル樹脂、乾性油変性アルキッド樹脂、アクリル酸、メタクリル酸の如き不飽和カルボン酸を共重成分とするビニル共重合体とグリシジルアクリレート、グリシジルメタアクリレートのごときエポキシ基を有するアクリル系モノマーとの付加物、エポキシ基を有するアクリル系単量体を共重成分とするビニル共重合体と不飽和カルボン酸との付加物、トリレンジイソシアナート、ヘキシル共重合体と不飽和カルボン酸との付加物、トリレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート2モルとエチレングリコール1モルとの付加物の如き末端にイソシアナート基を有するアクリル系単量体との付加物などを挙げることができる。

【0273】また、光硬化性樹脂組成物中には、必要に応じて、光増感剤を添加することも可能である。光増感剤としては、従来公知の各種のもの1種または2種以上組合わせてを用いることができ、例えば、チオキサントン、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、キサントン、ジメチルキサントン、ベンゾフェノン、アントラセン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、ベンジルジフェニルジスルフィド、アントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-エチルプロピルアントラキノン、メチルアントラキノン、1-クロロメチルナフタリン、N,N'-テトラエチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、ジベンゾスパロン、1,1-ジクロロアセトフェノン等が挙げられる。

【0274】また光硬化性樹脂組成物中には、必要に応じて、皮膜形成性成分として上記のような光重合性化合物に相溶性のある有機高分子重合体を配合することが可能であり、このような有機高分子重合体としては、ポリアクリル酸エステルまたはその部分加水分解物、ポリメタアクリル酸エステルまたはその部分加水物、ポリ酢酸ビニル又はその加水分解物、ポリスチレン、ポリビニルブチラール、ポリクロロブレン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリビニルピロリドン、スチレンと無水マレイン酸の共重合体またはハーフエステルなどが挙げられる。また光硬化性を阻害しない範囲内で、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、ブチルアルコール等の低級アルコール類、ジメチルホルムアミド等のアミド類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、2-エチルヘキシルエーテル、ジオキサン、エチレングリコール、モノメチルエーテル等のエーテル類、2-メチルテトラヒドロフラン、フルフラール等のフラン類、クロロホルム、メチルクロロホルム、トリクロロエチレン等のハロゲン化合物類、n-ヘキサン、n-ヘプタンの如き脂肪族炭化水

56

素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、アセトニトリル、ドデシルニトリル等のニトリル類、二硫化炭素、チオフェン等の硫黄誘導体類などの適当な有機溶剤を添加しても良い。また、光硬化における過反応防止するために必要に応じて、ハイドロキノン、p-ベンゾキノン等の重合抑制剤を添加することができる。さらに、その他の公知の添加剤、例えば、増粘剤、チクソ性付与剤、レベリング材、消泡剤および密着性付与剤等を添加することも任意である。

【0275】本発明の黒色光硬化性樹脂組成物は、前記したような反応性カーボンブラックグラフトポリマーを光硬化性樹脂組成物中に配合してなるものであるが、反応性カーボンブラックグラフトポリマーの光硬化性樹脂組成物における配合量は、使用される光硬化性樹脂組成物の種類によっても左右されるが、グラフトカーボンブラックが光硬化性樹脂組成物の1~80重量%、より好ましくは5~60重量%含まれるものであることが望ましい。すなわち、反応性カーボンブラックグラフトポリマーの配合量が1重量%未満であると、黒化度が低下する虞れがあり、一方80重量%を越えるものであると皮膜の強度が低下する虞れがあるためである。

【0276】また本発明の黒色光硬化性樹脂組成物のうち、例えば、カラーフィルター用等の用途に用いられるものは、アルカリ可溶型のものとする場合もあるが、このような態様においては、アルカリ可溶型樹脂を含有するものであることが望まれる。

【0277】アルカリ現像可能な光硬化性組成物は、基本的に光重合開始剤と多官能モノマーとアルカリ可溶基を分子中に有するポリマーバインダーからなり、光を照射すると硬化し、アルカリ水溶液に不溶化する。

【0278】上記したような反応性カーボンブラックグラフトポリマーを含有する、アルカリ現像可能な感光層として用いるのに適したアルカリ可溶型光硬化性組成物に配合され得るバインダーとしては例えば以下のようなものを挙げることができる。

【0279】スチレン/アクリル酸共重合体、スチレン/メタクリル酸共重合体、スチレン/ α -メチルスチレン/アクリル酸共重合体等のスチレンを含有するアルカリ可溶型樹脂；ベンジルアクリレート/アクリル酸共重合体、ベンジルアクリレート/メタクリル酸共重合体、ベンジルメタクリレート/アクリル酸共重合体、ベンジルメタクリレート/メタクリル酸共重合体等のアクリル酸およびメタクリル酸からなる群より選ばれた少なくとも1種の化合物から導かれた繰返し単位、ならびに

(B) ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、フェネチルアクリレート、フェネチルメタクリレート、3-フェニルプロピルアクリレートおよび3-フェニルプロピルメタクリレートならなる群より選ばれた少なくとも1種の化合物から導かれた繰返し単位を有する

アルカリ可溶型樹脂；メタクリル酸メチル／メタクリル酸2-エチルヘキシル／（メタ）アクリル酸三元共重合体、メタクリル酸メチル／スチレン／アクリル酸エチル／（メタ）アクリル酸四元共重合体、メタクリル酸メチル／アクリル酸エチル／（メタ）アクリル酸の三元共重合体等のメタクリル酸メチルを含有するアルカリ可溶型樹脂；アクリロニトリル／メタクリル酸2-エチルヘキシル／メタクリル酸の3元共重合体等のアクリロニトリルを含有するアルカリ可溶型樹脂；スチレン／マレイン酸モノ-*n*-ブチルエステル共重合体、スチレン／マレイン酸無水物共重合体の一部ハーフエステル化した重合体等のマレイン酸無水物のハーフエステル化したアルカリ可溶型樹脂；その他これらを組合せたものを当該光硬化性組成物に添加することができる。

【0280】本発明の黑色光硬化性樹脂組成物は、ガラス板、プラスチックシートないしフィルム、紙、合成紙、シリコンウェハなどの各種基材上に、パーコーター、スピンコーター、ロールコーター、スプレー塗装、デッピング、グラビア印刷、スクリーン印刷等の塗布方法によって塗布した後、紫外線を10～5000mJ照射し、硬化させることによって黑色皮膜を形成することができる。

【0281】さらに本発明の黑色光硬化性樹脂組成物を用いてカラーフィルターにおけるブラックマトリックスを形成する場合には、例えば次のようにして行なわれる。

【0282】該黑色光硬化性樹脂組成物をスピンコーター等によりガラス板等の基板に塗布し、次いでこの塗膜を熱風乾燥器、ホットプレートなどにより、150℃以下、特に80～120℃で、1～60分間程度乾燥（プレバーク）する。なお、これにより得られる黑色光硬化性樹脂組成物の皮膜は、通常、約1.0～3.0μm程度であることが好ましい。その後、この黑色光硬化性樹脂組成物の皮膜に、ドットパターン、ストライプパターン等の所定形状のマスクを密着し、該マスクを通して、例えば高圧水銀灯などの紫外光源より平行光線を50～1000mJ照射してパターン露光した後、現像し、ブラックマトリックスなどのパターンを形成する。

【0283】パターン露光された皮膜の現像は、該皮膜を適当な現像液に約0～100℃の温度下に浸漬するなどして、該皮膜の未硬化部分を溶出し、除去することによって行なわれる。現像後、形成された着色画素を、適当な洗浄液でリンスし、次いで、熱風乾燥器、ホットプレートなどにより、約100～300℃で、1～120分間程度熱処理（アフターバーク）し、着色画素を完全硬化させることが望ましい。

【0284】なお、本発明に係る反応性カーボンブラックグラフトポリマーが、前記したように反応性基(II)として不飽和二重結合を有するものである場合、露光時において、皮膜を形成する樹脂マトリックスに、当該不

飽和二重結合の作用により生成する架橋ないし重合鎖を介して結合していくことができる。このため、その後、上記のようなアフターバークを行なっても、皮膜中に存在するカーボンブラックの分散状態は安定に保持され、アフターバークを行なうことで電気抵抗率が低下するという不具合は見られない。

【0285】本発明に係る黑色光硬化性樹脂組成物を用いて、カラーフィルターにおけるブラックマトリックスを形成する際には、基板上に先にブラックマトリックスを形成し、その後、赤、緑、青色各色の着色パターンを形成する方法、あるいは、基板上に先に赤、緑、青色各色の着色パターンを形成し、その後、ブラックマトリックスを形成する方法のいずれでも可能である。

【0286】また、本発明に係る反応性カーボンブラックグラフトポリマーは、カーボンブラックがマイクロ分散しており、着色剤として種々の用途に好適であり、液相に分散させたもの、すなわち、油性筆記用、情報記録用あるいは印刷用の分散安定性のよい着色力に優れたインキとして該カーボンブラック分散液をそのままであるいは適宜必要な成分を追加して使用することができる。

【0287】また、本発明の反応性カーボンブラックグラフトポリマー分散液は、メッキ、感熱転写インキ、塗料等に使用することができる。また、上記特徴を有しているために、感熱転写用インクリボンコート剤、磁気記録媒体等にも使用することができる。

【0288】更には、抵抗を調節した形での用途として例えば、電気抵抗調整剤、帯電防止剤、半導体デバイス用封止剤、面状発熱体等がある。

【0289】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0290】参考例1

攪拌羽根、不活性ガス導入管、還流冷却管、温度計および滴下漏斗を備え付けたセバラブルフラスコに、溶剤としてトルエン250部、メチルエチルケトン50部を仕込み、N₂ガス導入下85℃にてメチルメタクリレート(MMA)344部、ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)56部、チオグリコール酸8.5部(9.2271×10⁻²モル)及びアゾイソブチロニトリル(AIBN)0.1部の混合溶液を4時間にわたり連続滴下して重合を行なった。その後AIBN0.1部を加え同温度で2時間加熱した。

【0291】その後、95℃で1時間加熱して重合を終了した。この反応液に対して、グリシジルメタクリレート17.0部(1.3倍当量/COOH)、触媒としてテトラブチルアンモニウムブロミド2.5部及び重合禁止剤としてハイドロキノンモノメチルエーテル0.08部を加え反応温度95℃にて8時間反応させたのち、冷却し、重合体溶液を得た。

(31)

59

【0292】この重合体溶液をn-ヘキサンを用い再沈を行なった後、減圧乾燥を2日間行い、数平均分子量7000の片末端メタクリレート型のポリ(メチルメタクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート)マクロモノマーを得た。

【0293】合成例1

参考例1で得られた片末端メタクロイル基を有するポリ(メチルメタクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート)マクロモノマー75部、スチレンモノマー15.2部、イソプロペニルオキサゾリンモノマー9.8部、重合開始剤としてのアゾイソブチロニトリル3部を、エチルセロソルブアセテート100部に溶解させ、単量体組成物(1)を得た。

【0294】参考例1で用いたと同様のフラスコに50部のエチルセロソルブアセテートを導入した後昇温した。80℃に達した後、同温度にて単量体組成物(1)を2時間にわたり滴下し、引続き80℃で2時間重合を行なった後95℃に昇温し、2時間熟成を行い、不揮発分40.0%の重合体溶液(1)を得た。

【0295】合成例2

不揮発分40%の重合体溶液(1)250部に対して、メタクリロイルイソシアネート(分子量111.1)8.9部を30分間にわたり室温(25℃±5℃)にて滴下し3時間攪拌を行ない2重結合を導入した重合体溶液(2)を得た。

【0296】実施例1

温度計、攪拌羽根、冷却管を備え付けたセパラブルフラスコに、カーボンブラックMA-8(三菱化学(株)製)30部、不揮発分40%の重合体溶液(1)22.5部、エチルセロソルブアセテート97.5部をそれぞれ仕込み分散させた。

【0297】続いてジルコニア製ビーズ1000部をフラスコ内に仕込んだ。回転数300rpmで攪拌しながら、100℃で2時間グラフト化反応を行なった。反応後エチルセロソルブアセテート50部を加え均一分散させた。続いて反応内容物とジルコニア製ビーズを分離し、カーボンブラックグラフトポリマー分散液(1)を*

*得た。

【0298】実施例2

実施例1において、不揮発分40%の重合体溶液(1)22.5部およびエチルセロソルブアセテート97.5部の代わりに、不揮発分43.6%の重合体溶液(2)20.6部、エチルセロソルブアセテート108.4部とした以外は、実施例1と全く同様の操作を繰返し、カーボンブラックグラフトポリマー分散液(2)を得た。

【0299】実施例3

上記実施例1で得られたカーボンブラックグラフトポリマー分散液(1)500部にバインダーとしてジョンクリル68(ジョンソンポリマー(株)製)21.25部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート62.5部、光開始剤としてイルガキュア907(チバガイギー社製)9.38部を加え均一分散して光硬化性組成物(1)を得た。

【0300】実施例4

実施例3において、カーボンブラックグラフトポリマー分散液(1)の代わりにカーボンブラックグラフトポリマー分散液(2)を用いる以外は、実施例5と全く同様の操作を繰返し、光硬化性組成物(2)を得た。

【0301】実施例5および6

光硬化性組成物(1)および(2)を、それぞれ乾燥膜厚が1μmとなるようにスピナーで塗布し、100℃にて1分間ホットプレート上でプレバークした。得られた皮膜を高圧水銀灯より500mJ/cm²の紫外線露光を行ない、硬化させた。そして紫外線露光後の表面抵抗値の測定を行なった。その後、200℃で1時間オープン上でアフターバークを行ない、アフターバーク後の硬化皮膜の吸光度測定および表面抵抗値の測定を行なった。得られた結果を表1に示す。

【0302】また得られた効果皮膜をエチルセロソルブアセテート中に浸漬し表面観察を行なった結果光硬化性組成物(2)に関しては、全く変化がなく優れた耐溶剤性を示した。

【0303】

【表1】

	光硬化性組成物(1)	光硬化性組成物(2)
露光後の表面抵抗値*1(Ω/□)	10 ¹²	10 ¹²
アフターバーク後の表面抵抗値*1(Ω/□)	10 ⁸	10 ¹¹
アフターバーク後の透光性*2	3.5	3.5

*1表面抵抗値 三菱化学(株)製、表面抵抗測定装置(Hivesta IP/MCP-HT260型)により測定。

*2透光性 膜厚1.2μm、可視領域550nmでの吸光度。

【0304】合成例3

50 ポリメチルメタクリレート(AA-6、東亜合成(株))

(32)

61

製) 64. 5部、スチレンモノマー15. 2部、イソプロペニルオキサゾリン9. 8部、ヒドロキシエチルメタクリレート10. 5部、重合開始剤としてアゾイソブチロニトリル3部をエチルセロソルブアセテート100部に溶解させ、単量体組成物(2)を得た。

【0305】参考例1で用いた同様のフラスコにエチルセロソルブアセテート50部導入した後昇温し、80℃に達した。80℃に保持したまま単量体組成物(2)を2時間にわたり滴下後、同温度にて2時間、95℃にて2時間反応を行ない、冷却して不揮発分40%の重合体溶液を得た。

【0306】この重合体溶液250部に対してメタクリロイルイソシアネート8. 9部を30分間にわたり室温にて滴下し、二重結合をA鎖に導入した重合体溶液(3)を得た。

【0307】合成例4

参考例1で得られたポリ(メチルメタクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート)マクロマー60部、スチレンモノマー15. 2部、イソプロペニルオキサゾリン9. 8部、ヒドロキシエチルメタクリレート2. 1部、重合開始剤としてアゾイソブチロニトリル3部をエチルセロソルブアセテート100部に溶解させ、単量体組成物(4)を得た。

【0308】合成例3において、単量体組成物(3)の代わりに単量体組成物(4)を用いる以外は、合成例3と同様の操作をし、不揮発分40%の重合体溶液を得た。その後、この重合体溶液250部に対しメタクロイルイソシアネート8. 9部を室温にて滴下を行ない、セグメントAおよびセグメントBに不飽和二重結合基を導入した重合体溶液(4)を得た。

【0309】合成例5

参考例1で得られたポリ(メチルメタクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート)マクロマー50部、スチレンモノマー25部、イソプロペニルオキサゾリン5部、ヒドロキシエチルメタクリレート20部、アゾイソブチロニトリル3部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート100部に溶解させ、単量体組成物(5)を得た。

【0310】合成例3において用いたと同様のフラスコにエチルセロソルブアセテート50部を仕込んだ。その他は、合成例3において、単量体組成物(3)の代わりに単量体組成物(5)を用いる以外は、合成例3と同様の操作を繰り返し、不揮発分40%の重合体溶液(5)を得た。

【0311】得られた重合体溶液(5)を実施例1と同様のフラスコに、カーボンブラック(スペシャルブラック250; デグサ(株)製)30部、不揮発分40%の重合体溶液(5)22. 5部、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート97. 5部をそれぞれ仕込み分散させた。

62

【0312】次いで、ジルコニアビーズ800部をフラスコ内に仕込んだ。回転数700rpmで攪拌しながら、100℃で4時間グラフト化反応を行なった。続いて、冷却、反応内容物とビーズを分離し、カーボンブラックグラフトポリマー分散液を得た。

【0313】この分散液150部に対して、無水トリメリット酸(Mw192. 13)3. 59部、触媒として1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン0. 09部を添加し、80℃にて1時間反応を行ないカルボキシル基を含有したカーボンブラックグラフトポリマー分散体(3)を得た。

【0314】合成例6

参考例1で用いたのと同様のセパラブルフラスコにポリエチレングリコールマクロマーとしてNKエステルM-230G(新中村化学工業(株)製)50部、スチレン25部、アジリジニルメタクリレート5部、3-(トリメトキシ)シリルプロピルメタクリレート20部、開始剤としてアゾイソブチロニトリル5部をテトラヒドロフラン100部に溶解させ、単量体組成物(6)を得た。

【0315】合成例3において用いたのと同様のフラスコにテトラヒドロフラン50部を仕込み60℃に昇温し、同温度にて4時間滴下を行なった後、さらに10時間重合反応を行ない、冷却し、不揮発分40%の重合体溶液(6)を得た。

【0316】得られた重合体溶液(6)を実施例1と同様のフラスコにカーボンブラックとしてMA100R(三菱化学(株)製)30部、不揮発分40%の重合体溶液(6)22. 5部、テトラヒドロフラン97. 5部を仕込み分散させた。

【0317】次いで、ジルコニアビーズ800部をフラスコ内に仕込み、回転数700rpmで攪拌しながら50℃で2時間グラフト化反応を行なった。続いて、反応内容物とビーズを分離し、加水分解性基(トリメトキシシランール基)を含有するカーボンブラックグラフトポリマー分散液を得た。

【0318】

【発明の効果】以上述べたように本発明は、セグメント(A)及び前記セグメント(A)と異なる鎖構造のセグメント(B)とからなり、前記セグメント(A)がカーボンブラック表面の官能基と反応性を有する基(I)を有するブロックないしグラフト型の重合体を、カーボンブラックに、前記反応性基(I)とカーボンブラック表面の官能基との反応により、反応させて得られるカーボンブラックグラフトポリマーであって、カーボンブラックグラフトポリマーとしての最終形態において、前記セグメント(A)および/または(B)が、該カーボンブラックグラフトポリマーを配合する目的媒体のマトリックスと反応性を有する基(II)を有することを特徴とする反応性カーボンブラックグラフトポリマーであるか

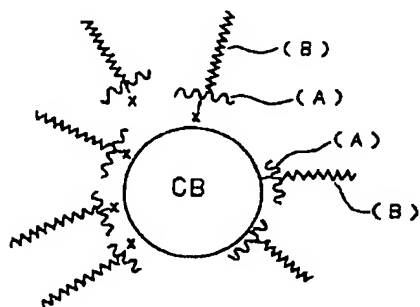
(33)

63

ら、高いカーボンブラック含有率を有する一方で各種媒体への分散性に優れたものである。また各種光ないし熱硬化性樹脂組成物に添加した場合において、当該樹脂組成物の硬化に寄与することができ、高添加量としても高強度皮膜を容易に形成でき、遮光性、黒化度に優れた皮膜を得ることができ、さらに、電気絶縁性等の諸物性にも優れたものである。このため、前記したような光ないし熱硬化性樹脂組成物をはじめとして各種媒体に、着色剤、充填剤、遮光剤などの用途として好適に添加できるものであり、特に、カラーフィルターのブラックマトリックス形成用材料に用いられる光硬化性樹脂組成物に好ましく添加され得るものである。

【0319】また本発明に係る反応性カーボンブラックグラフトポリマーを添加してなる光硬化性樹脂組成物に

【図1】



64

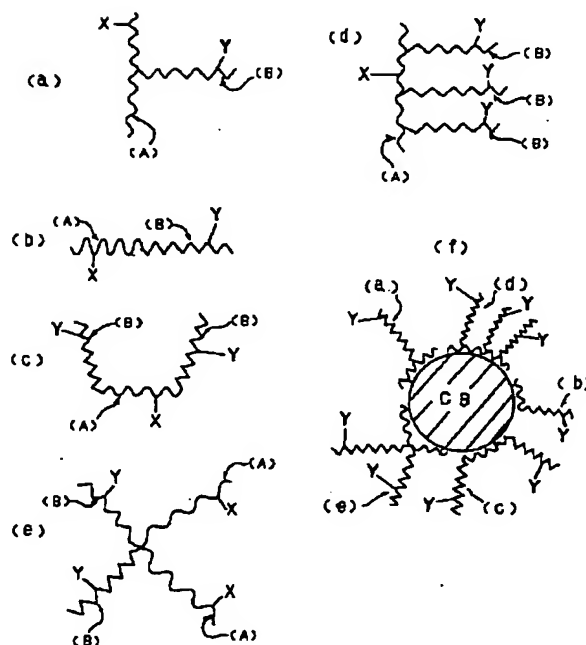
より形成された皮膜は、十分に薄い膜厚にて、高い遮光性を発揮でき、かつ高い皮膜強度と高電気抵抗性を発揮できることから、特にカラーフィルターのブラックマトリックスの形成に適したものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る反応性カーボンブラックグラフトポリマーの一製造方法におけるカーボンブラック表面近傍における状態を模式的に示す図である。

【図2】 (a)～(e)は、本発明において用いられるブロックないしグラフト型重合体の各種構造例を模式的に示す図であり、また(f)は、これらの各種のブロックないしグラフト型の重合体がカーボンブラック粒子(CB)表面へ結合した状態を模式的に示す図である。

【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 松田 立人
大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社
日本触媒内